

Estudo da aplicação de material estruturante e bioestímulo na biorremediação de solos contaminados por petróleo

Gisele Giseé Furukawa

Técnica em Controle Ambiental, CEFET-Química

Renata da Matta dos Santos

Orientadora, Química M. Sc.

Resumo

O desenvolvimento acelerado dos países implica diretamente em uma grande demanda de energia, podendo ocasionar uma série de impactos ambientais em diversos níveis com elevados custos para a sociedade. O petróleo é um dos principais componentes da matriz energética dos países desenvolvidos e em desenvolvimento.

Os processos de produção da indústria do petróleo podem causar danos diretos e indiretos ao meio ambiente em todas as suas fases. Para minimizar os efeitos dos acidentes e vazamentos, existem várias iniciativas no Brasil, como a de biorremediação do solo. Neste processo a adição de nutrientes, microorganismos, material estruturante, dentre outros, acarreta um aumento na eficácia de remoção do poluente.

Este trabalho teve o intuito de avaliar a aplicação do material estruturante e o bioestímulo na biorremediação de um solo contaminado por petróleo.

1. Introdução

O aumento da população e o avanço da tecnologia, em parte, vem trazendo grandes impactos ao meio ambiente. Um exemplo desses impactos é a poluição que a utilização do petróleo pode causar, sendo passível de ocorrer desde o processo de extração, transporte, refino, até o consumo, através da produção de gases que poluem a atmosfera. Em função destes danos são criadas várias estratégias com o intuito de amenizar estes impactos, um deles é a biorremediação.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), biorremediação é o processo de tratamento que utiliza a ocorrência natural de microrganismos para degradar substâncias toxicamente perigosas transformando-as em substâncias menos ou não tóxicas. Porém, em caso de contaminação por óleo cru, as propriedades do solo também influenciam na quantidade de contaminante que é perdida por volatilização. Os solos com alto teor de matéria orgânica absorvem mais fortemente os componentes de óleo cru, diminuindo a sua volatilidade. Segundo Khan *et al apud* Santos.(2007), existem três processos pelos quais microorganismos degradam os hidrocarbonetos: fermentação, respiração aeróbia e respiração anaeróbia, contudo dentre esses métodos, o que se aplica melhor para recuperação de solos, sedimentos e água contaminados por derrame de óleo são os processos aeróbios.

O processo de degradação de compostos orgânicos requer algumas características do solo, como: um consórcio de microrganismos, incluindo fungos, de diferentes gêneros e espécies, cada um especializado em degradar uma ou várias frações de óleo; temperatura, pH, nutrientes, umidade e a aeração, que é um fator importante na biorremediação, pois uma baixa concentração de oxigênio afeta a mineralização dos hidrocarbonetos pelos microrganismos, tornando-se um fator limitante, além de o oxigênio servir como acceptor final de elétrons por microrganismos heterotróficos. Durante um processo biológico de tratamento de solos é reconhecido que a adição de material estruturante de natureza orgânica, melhora algumas das propriedades importantes, a saber, diminui a densidade, aumenta a porosidade e a permeabilidade, dentre outras (Raimundo,2004). Logo avaliou-se a viabilidade da utilização de materiais estruturantes em solos contaminados com óleo cru.

Sabe-se que o aumento crescente no consumo do coco verde e a vocação natural para a industrialização de sua água vem aumentando a geração de rejeito (casca de coco), que corresponde a cerca de 85% do peso do fruto. Segundo dados fornecidos pela Companhia de Limpeza Urbana do Rio, COMLURB, o coco corresponde a aproximadamente 80% de todo o lixo coletado na orla marítima. Paralelamente, as indústrias que processam água-de-coco geram volumes significativos e crescentes do mesmo material, que atualmente, é enterrado em lixões e aterros, causando problemas, especialmente em grandes centros urbanos (ROSA *apud* Santos, 2007).

O rejeito do coco do coco maduro pode ser usado como combustível para caldeiras, ou na manufatura de cordoalha, tapetes, estofamentos e capachos. As características de sua fibra conferem a esse material a possibilidade de aplicação no mercado de isolamento térmico e acústico, além de serem utilizadas na confecção de biomantas e telas, que protegem imediatamente o solo de uma

erosão até que a vegetação se estabeleça. Já a casca do coco verde pode ser triturada, aproveitando o pó rico em potássio, no solo para reter água e como composto orgânico.

Diante dessa gama de possibilidades implementou-se um projeto em conjunto com a EMBRAPA, no qual utilizou-se o pó de coco verde como material estruturante de solos contaminados por óleo cru. Também foram utilizadas, com o mesmo intuito, a vermiculita e a serragem.

A vermiculita tem a sua estrutura composta por superfícies lamelares de silicatos, intercaladas com camadas de água, quando aquecida entre 650 e 1.000°C apresenta uma curiosa propriedade de expansão, devido à brusca transformação da água em vapor; a pressão exercida pelo vapor promove o afastamento das lamelas e uma deformação axial do mineral. Este fenômeno, chamado de esfoliação, promove um aumento no volume inicial do mineral bruto, que varia entre 15 e 25 vezes (Ferraz, 1971). O processo utilizado no beneficiamento deste mineral é simples, constituído por etapas de moagem, separação por peneiras e classificação pneumática (Luz *et al.*, 2001).

Já a serragem constitui-se de resíduos de madeira. Estima-se que uma serraria de porte médio pode gerar 78 toneladas de serragem por mês. Os problemas causados para o meio ambiente por conta destes resíduos são inúmeros, sendo um dos principais a queima que polui o ambiente, gerando gás carbônico, enquanto a outra porcentagem é descartada no meio ambiente, provocando poluição do solo e água. O pó de serra pode ser utilizado como agregado miúdo em substituição parcial ou total ao agregado miúdo mineral (areia) possibilita a redução significativa da areia na produção de blocos de concreto para vedação e/ou elementos de enchimento de pré-lajes, comportando-se como um material mais leve e termo isolante, em função da baixa condutividade térmica.

2. Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo o auxílio ao desenvolvimento experimental de uma tese de mestrado que buscou avaliar a influência da aplicação de diferentes materiais estruturantes e

definir parâmetros nutricionais a solos contaminados com petróleo num processo de biorremediação, como previsto no plano de trabalho, não sendo restrito apenas a isso.

3. Materiais e Métodos

3.1. Solo empregado

O solo sem contaminação utilizado na condução dos experimentos foi proveniente de um campo de exploração e produção de petróleo em terra (Unidade de Negócios de Exploração e Produção Sergipe Alagoas – UN-SEAL), localizado no município de Carmópolis, Sergipe.

Em seguida simulou-se em laboratório uma contaminação acidental, com o petróleo, ou óleo cru, conhecido como Sergipano Terra, sendo proveniente da UN-SEAL, coletado em dezembro de 2005.

3.2. Descrição dos Testes

3.2.1. Ensaio em microcosmos

Este ensaio teve como objetivo comparar os diferentes tipos de materiais estruturantes, serragem, vermiculita e pó de coco, no processo de biorremediação, a fim de determinar qual será usado unicamente nos ensaios em biopilhas.

O teste foi promovido em microcosmos que consistiam de um frasco kitassato com rolha e saída lateral vedada (tubo de látex) com pinça de Mohr. Nesses frascos foram adicionados 50g do solo contaminado e 10% p/p dos materiais estruturantes em teste (separadamente). O teor de umidade do solo foi ajustado para 50% da capacidade de retenção de água (14% de umidade). Também foi adotada a relação nutricional C:N:P de 100:10:0,39, por meio da correção de nitrogênio utilizando nitrato de sódio (NaNO_3) ou uréia comercial (45% de nitrogênio). A adição da uréia como fonte alternativa de nitrogênio busca otimizar uma melhor forma de correção deste nutriente em uma escala maior de tratamento, de forma a minimizar o custo com reagentes. As condições testadas são apresentadas a seguir:

Tabela1: Condições adotadas no teste em microcosmos

Condições	Estruturante (10% p/p)	Nutrientes
Cont. U	---	Uréia
US	Serragem	Uréia
UV	Vermiculita	Uréia
UC	Pó de coco	Uréia
Cont. N	---	NaNO ₃
NS	Serragem	NaNO ₃
NV	Vermiculita	NaNO ₃
NC	Pó de coco	NaNO ₃
Cont. S	Serragem	---
Cont. V	Vermiculita	---
Cont. C	Pó de coco	---

3.2.2. Ensaios em biopilhas

O teste foi realizado em biopilhas que consistiam de cinco bandejas de polietileno de aproximadamente 2,5 litros de capacidade total (30 x 20 x 5 cm), nos quais, após 72h decorrentes da contaminação, 1500g do solo homogeneizado foram adicionados (Figura 1). A umidade do solo foi corrigida foi a mesma adotada em microcosmos, 14%. Também foi feito a bioestímulo, utilizando-se nitrato de sódio para as biopilhas 2 e 3 e uréia (45% de nitrogênio), para as biopilhas 4 e 5. O pó de coco, material estruturante escolhido para esta análise através dos ensaios em microcosmos, fora adicionado na concentração de 5% p/p, para as biopilhas 2 e 4, e 10% p/p para as biopilhas 3 e 5. A granulometria do pó de coco empregado, acima de 10#, foi determinada como sendo a mais adequada após os resultados obtidos em testes preliminares. Na biopilha 1, condição controle, houve somente a correção da umidade do solo contaminado.



Figura 1: Foto das biopilhas instaladas no Laboratório 2, da CPMA/CETEM.

As bandejas foram dispostas sob uma coifa, equipada com um sistema de exaustão e com filtro de carvão ativado para captar os gases possivelmente liberados durante o processo. A temperatura média registrada nas biopilhas foi de 22°C, visto que as mesmas foram instaladas no

interior do laboratório climatizado. Semanalmente, o conteúdo das bandejas foi arado manualmente com o auxílio de um ancinho, simulando desta forma a aeração/ revolvimento mecânico.

Amostras das biopilhas foram retiradas mensalmente para o acompanhamento do processo de biodegradação através da determinação da concentração de óleos e graxas (dados não apresentados), da contagem de microrganismos heterotróficos totais e degradadores de óleo. Até a realização das referidas análises, as amostras foram estocadas a 4°C.

3.3. Monitoramento dos Testes

- Microcosmos

Os ensaios realizados em microcosmos foram monitorados através da quantificação de CO₂ acumulado. Esse processo era realizado periodicamente (diariamente na primeira semana, e a cada 48h durante o restante do período do teste, exceto finais de semana) para análise cromatográfica do CO₂ gerado no *headspace* do microcosmo (monitoramento da atividade microbiana), aeração e correção de umidade, quando necessário. Durante este período todos os frascos foram incubados em estufa a 30°C.

- Biopilhas

O primeiro ensaio conduzido em biopilhas foi desenvolvido através da análise de óleos e graxas (OG), que visa determinar se houve degradação do óleo contaminante, a partir da diferença de massas.

O monitoramento da concentração de OG foi determinado através do método gravimétrico, onde amostras preliminares do solo contaminado eram coletadas, homogeneizadas, secas em estufa a 60°C por 16 horas, maceradas e, levadas à extração em ultrassom utilizando como solvente o n-hexano.

Adicionalmente foi realizada a quantificação da população microbiana heterotrófica total, seguindo metodologia descrita por Trindade (2002), baseada no plaqueamento, em meio orgânico sólido, pela técnica de *pour-plate*. Após a incubação das placas, por 48 horas a 30°C, fez-se a contagem do número de unidades formadoras de colônias (resultados expressos em UFC/g_{solo}). A quantificação dos microrganismos degradadores de óleo cru foi realizada pelo método de número

mais provável (NMP) com cinco replicatas, tendo o meio mineral líquido como diluente e o óleo cru como única fonte de carbono, em placas de cultura de células (TRINDADE, 2002).

2. Resultados e Discussão

2.1. Ensaio em microcosmos

Nesse teste comparou-se os diferentes tipos de materiais estruturantes (serragem, vermiculita e pó de coco). Esses materiais foram adicionados ao solo na concentração igual a 10% p/p e na granulometria superior a do solo, melhores condições definidas em testes preliminares, assim como a relação nutricional C:N de 100:10, adotada para a correção do solo contaminado. A correção de nitrogênio foi realizada através da adição de nitrato de sódio e uréia.

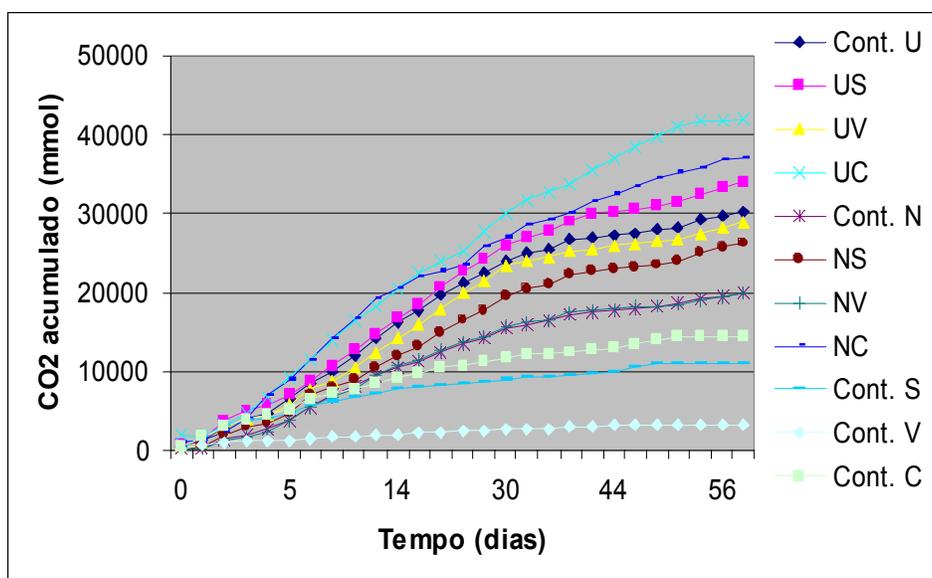


Figura 2: Evolução do CO₂ nos testes em microcosmos

Pode-se verificar que os maiores valores de CO₂ acumulado encontrados foram o do pó de coco associado aos nutrientes uréia e nitrato de sódio (Condições UC e NC).

Comparado-se as fontes de nitrogênio testadas, verifica-se que os melhores resultados foram aqueles obtidos com a adição de uréia (Condições, UC, US, UV e Cont U).

Dos materiais estruturante testados, a vermiculita apresentou resultados semelhantes ou inferiores aos obtidos nas condições controle. Este fato pode ser justificado pela capacidade da vermiculita de adsorver compostos orgânicos, pois depois de expandida, ela torna-se um mineral hidrofóbico com alta capacidade de troca catiônica (FIGUEIRA *apud* Santos, 2007), e como esta possui uma composição química de difícil ou nenhuma degradação pela ação microbiana, a remoção de carbono foi relativamente baixa.

2.2. Ensaio em biopilhas

2.2.1. Remoção de Óleos e Graxas em biopilhas (OG)

A realização de análises de OG nas amostras com e sem material estruturante objetivou verificar a interferência dos compostos naturalmente presentes no estruturante, sendo passíveis de serem extraídos com o n-hexano, no resultado final da análise.

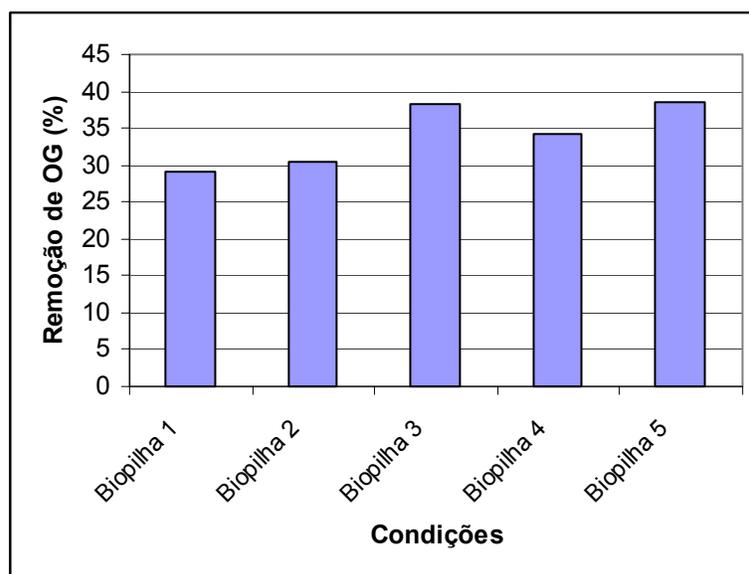


Figura 3: Remoção de hidrocarbonetos por gravimetria (OG)

A partir dos resultados obtidos na remoção de óleos e graxas, pode-se observar que a melhor condição foi a da biopilha 5 (38% de remoção de OG), cuja adição de pó de coco foi de 10% p/p e a correção de nitrogênio foi realizada pela adição de uréia comercial. Nesta pilha obteve-se uma remoção de 31% maior que a da biopilha 1 (controle sem aditivos; 29% de remoção de OG).

A biopilha 3, com adição de 10% p/p de estruturante e com nitrato, também obteve boa remoção de OG, em torno de 37%.

Estes resultados indicam que a melhor concentração a ser utilizada de pó de coco é a de 10% p/p, e o bioestímulo deve ser realizado utilizando a uréia para correção de nitrogênio, tendo em vista que o mesmo mostrou-se mais adequado quando comparado com a adição do nitrato de sódio, aumentando a de remoção de hidrocarbonetos.

2.2.2. Quantificação de Microorganismos Heterotróficos Totais e degradadores de óleo cru em biopilhas

Uma forma de acompanhar os testes de biodegradação é através da quantificação de microrganismos heterotróficos totais e dos microrganismos degradadores de óleo ao longo do tempo (TRINDADE, 2002). Nos ensaios de biopilhas realizados no presente trabalho, amostras foram retiradas mensalmente, para o acompanhamento dessa população microbiana. Os resultados podem ser observados nas figuras 4 e 5, a seguir.

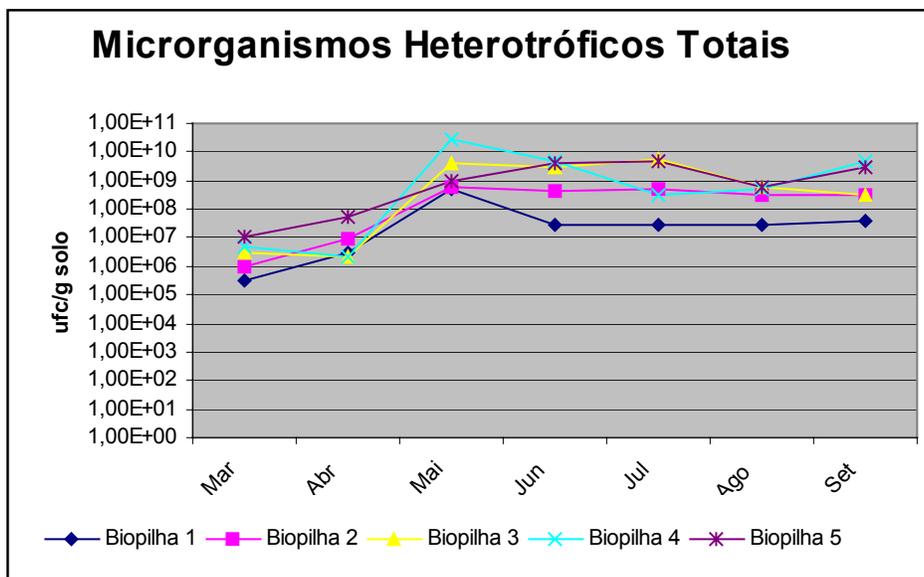


Figura 2: Acompanhamento dos microrganismos Heterotróficos Totais durante os ensaios realizados em Biopilhas.

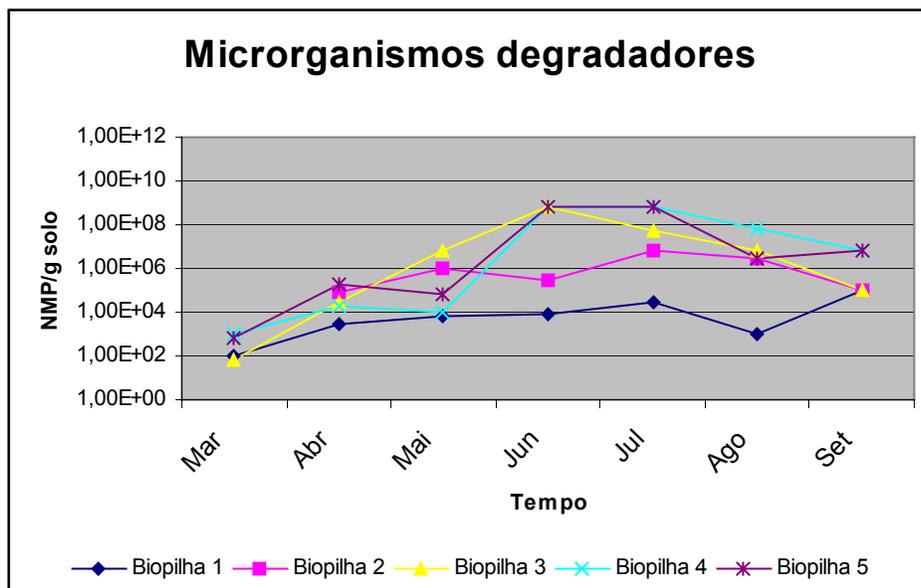


Figura 3: Acompanhamento dos Microrganismos Degradadores de Óleo Cru durante os Ensaios realizados em Biopilhas.

A partir dos resultados obtidos pode-se verificar que a concentração dos microrganismos heterotróficos totais foi maior do que a concentração de degradadores, o que é facilmente justificado pelo meio onde foram introduzidos. O meio orgânico, onde são quantificados os microrganismos heterotróficos, possui glicose e outras substâncias as quais facilitam não só o crescimento de organismos consumidores de petróleo, como também os que se alimentam de glicose, entre outros. Já a quantificação pela técnica de NMP possui apenas o petróleo como fonte de carbono assimilável. Isso significa que o resultado da análise de microrganismos degradadores deverá ser menor do que o de heterotróficos, pois a primeira quantifica apenas microrganismos que consomem petróleo enquanto a segunda verifica o crescimento de microrganismos degradadores de petróleo e outras substâncias contidas no meio orgânico.

Nota-se também que a utilização do bioestímulo combinado com a utilização do material estruturante contribuiu para o desenvolvimento dos microrganismos, comparando os resultados das biopilhas 2, 3, 4 e 5 com a biopilha 1 (condição controle). A utilização da uréia (biopilhas 4 e 5), apresentou melhor desenvolvimento do que o nitrato de sódio (NaNO_3 , biopilhas 2 e 3), aumentando

a concentração dos microrganismos degradadores de óleo na ordem de 10^5 para 10^7 , ao final dos seis meses de experimentos.

Analisando as condições com 5% p/p e 10% p/p de pó de coco, verifica-se que as biopilhas com 10% p/p do material estruturante se mantiveram altas por mais tempo na análise de degradadores de hidrocarbonetos.

Estes resultados, demonstrando maior eficiência dos testes em condições com adição de pó de coco e correção de nitrogênio, corroboram com os resultados obtidos na análise de óleos e graxas.

5. Conclusão

Através dos resultados obtidos conclui-se que a adição de material estruturante influenciou positivamente na degradação do óleo contaminante. Dentre os estruturantes utilizados, o pó de coco, na concentração de 10% p/p, foi o que proporcionou melhores resultados, o que pode estar diretamente relacionado com a maior aeração proporcionada por esse material quando adicionado ao solo contaminado, favorecendo o crescimento dos microrganismos degradadores.

No que toca a aplicação da técnica de bioestímulo, a mesma deve ser realizada utilizando a uréia para correção do teor de nitrogênio do solo, tendo em vista que a mesma mostrou-se mais adequada quando comparada com o nitrato de sódio, aumentando a de remoção de hidrocarbonetos.

6. Agradecimentos

Agradeço à orientadora Renata da Matta dos Santos, ao Ronaldo Santos, à pesquisadora Andréa Rizzo e aos colegas de laboratório.

7. Referências Bibliográficas

- RAIMUNDO, R. S., MACEDO, R. C. e RIZZO, A. C. L., **Tratamento de solo contaminado por petróleo empregando material estruturante.** Trabalho apresentado no 44º Congresso Brasileiro de Química realizado pela Associação Brasileira de Química (ABQ), de 20 a 24 de Setembro de 2004, Fortaleza, Ceará, 2004.
- FERRAZ, C. P., (1971) **“Vermiculita – Um Importante Mineral Industrial.”** In: I Simpósio de Mineração. nº32, EDUSP, São Paulo
- LUZ, A. B ., SAMPAIO, J. A. , FRANÇA, S. C. A. , OLIVEIRA, J. A. e CASTRO, O . G . E. (2001), **“Vermiculita – União Brasileira de Mineração.”** In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil – CETEM, pág. 37-382.
- TRINDADE, P.V.O. (2002). **Avaliação das técnicas de bioaumentação e bioestimulação no processo de biorremediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo.** Tese M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 127p.
- SANTOS, R. M. (2007). **Avaliação da adição do pó da casca do coco verde, como material estruturante, na biorremediação de solo contaminado por petróleo.** Tese M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil.