

Aplicação de biossurfactantes na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos e metais

Sessão: Tratamento de Resíduos

Bianca Aparecida Rodrigues Marinho
Bolsista de Nível Superior, Eng. Química, UFRJ

Andréa Camardela de Lima Rizzo
Orientadora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

A necessidade de tratamento das áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo levou ao desenvolvimento de novas tecnologias para promover a degradação do óleo presente nos solos contaminados. A biorremediação, que se baseia no uso de microrganismos ou processos microbianos para a degradação de contaminantes, é uma destas tecnologias e tem sido aceita como uma das mais promissoras. Este processo pode tornar-se ainda mais efetivo se somado à utilização de aditivos tais como: nutrientes, microrganismos, surfactantes, enzimas comerciais, entre outros. Este trabalho visou avaliar a eficiência de remoção de petróleo do solo contaminado, proveniente da Refinaria de Duque de Caxias (UN-REDUC-Petrobras), utilizando um biossurfactante do tipo Ramnolipídeo ao processo realizado em uma unidade de demonstração do biorreator em escala piloto instalado na refinaria.

1. Introdução

O impacto causado por acidentes envolvendo petróleo e seus derivados é um dos maiores problemas ambientais de nosso tempo. Por conta disto, diferentes técnicas físicas, químicas e biológicas vem sendo estudadas e desenvolvidas com o objetivo de reduzir os efeitos negativos sobre o ecossistema após um derramamento de petróleo. A biorremediação destaca-se entre as tecnologias desenvolvidas e utiliza microrganismos que são capazes de reduzir o teor de contaminantes através da degradação de hidrocarbonetos de petróleo para suprir suas necessidades energéticas e de crescimento.

A biorremediação vem sendo amplamente utilizada para tratamento de solos contaminados com óleo cru e uma de suas vantagens é a possibilidade de ser realizada *in situ* (no próprio local de contaminação), tornando o processo mais atrativo e economicamente viável ou *ex-situ* que requer a retirada, armazenamento e transporte do solo para outro local, aumentando os custos e os riscos de um novo acidente durante a movimentação da carga. Naturalmente no solo existem diversos microrganismos com atividades metabólicas variadas capazes de degradar óleo cru. A limitação deste processo está na reduzida disponibilidade dos hidrocarbonetos (baixa solubilidade em água, alta fixação sobre a matriz do solo e pouca transferência dos poluentes absorvidos da fase sólida para a fase aquosa) presentes no solo para ação dos microrganismos. Uma alternativa para superar esta limitação e aumentar os índices de biodegradação de óleo cru é a adição de um biossurfactante ao solo contaminado. Foi demonstrado por muitos autores que os surfactantes aumentam os índices de biodegradabilidade do óleo (BAPTISTA, 2007; CUBITTO et al., 2005; TIEHM, 1997). Os efeitos positivos mais

conhecidos do uso de surfactantes e/ou biossurfactantes, visando o aumento da biodegradação, são: aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos na fase líquida; dessorção dos hidrocarbonetos sorvidos no solo e a difusão facilitada dos hidrocarbonetos da fase sólida para a fase líquida, aumentando, assim, a disponibilidade do óleo para ação dos microrganismos (MILLIOLI, 2009).

2. Materiais e Métodos

2.1 Solo

O solo contaminado com óleo combustível utilizado nos testes é proveniente da própria refinaria onde o biorreator está instalado (UN-Reduc), diretamente da bacia de contenção do Tanque 508. Foram coletados, aproximadamente 600 Kg de solo, sendo que metade foi colocada no biorreator e a outra metade permaneceu acondicionada em um tambor metálico para ser utilizada no teste seguinte.

2.2 Caracterização do Solo

Em testes realizados anteriormente aos descritos neste relatório, foi utilizado solo coletado da bacia de contenção do tanque 510 da UN-Reduc, vizinho ao tanque 508. Esse solo havia passado pela etapa de caracterização revelando se tratar de um solo argiloso e com elevado teor de nitrogênio, dispensando a necessidade de adicionar tal nutriente. Por se tratar de solos provenientes de bacias de contenção vizinhas, as mesmas características foram consideradas para ambos.

2.2 Biossurfactante

Os compostos de origem microbiana que exibem propriedades surfactantes, isto é, diminuem a tensão superficial e possuem alta capacidade emulsificante, são denominados biossurfactantes e consistem em subprodutos metabólicos de bactérias, fungos e leveduras (Nitschke & Pastore, 2002). A literatura tem mostrado que os biossurfactantes são bem menos tóxicos que os sintéticos, embora alguns biossurfactantes apresentem também alta toxicidade (LAHA *et al.* 2009). O biossurfactante utilizado foi do tipo ramnolípideo, produzido no CENPES, em concentração de 6,7 g/l (primeiro teste) e 11,3 g/l (segundo teste).

2.3 Descrição dos Testes

Os testes foram realizados em uma unidade de demonstração do biorreator em escala piloto instalado na refinaria. O biorreator possui um eixo central com pás para homogeneização do solo em movimento rotacional de 3 rpm, conforme apresentado na Figura 1.

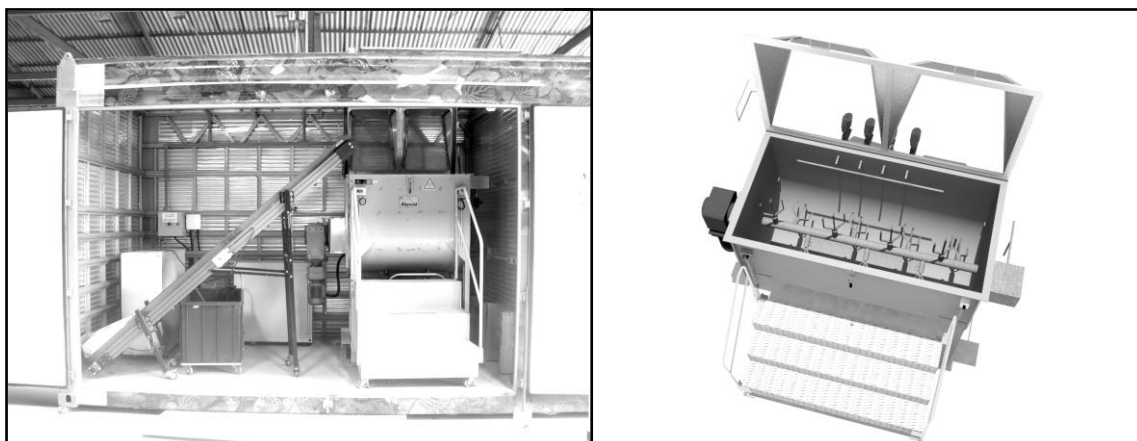


Figura 1. Biorreator e detalhe do interior da caçamba.

A biorremediação também pode ser limitada se as condições do solo não forem favoráveis à sobrevivência e à atividade dos microrganismos degradadores (JACQUES *et al.* 2007), portanto o controle do processo é automatizado e realizado através de um sistema supervisorio, o software ELIPSE SCADA (Figura 2), onde é possível acompanhar por meio de gráficos e tabelas e controlar diversos parâmetros como temperatura, geração de CO₂, umidade relativa, tempo de dosagem de água, ar e nutrientes, tempo de operação, consumo de energia, entre outros.

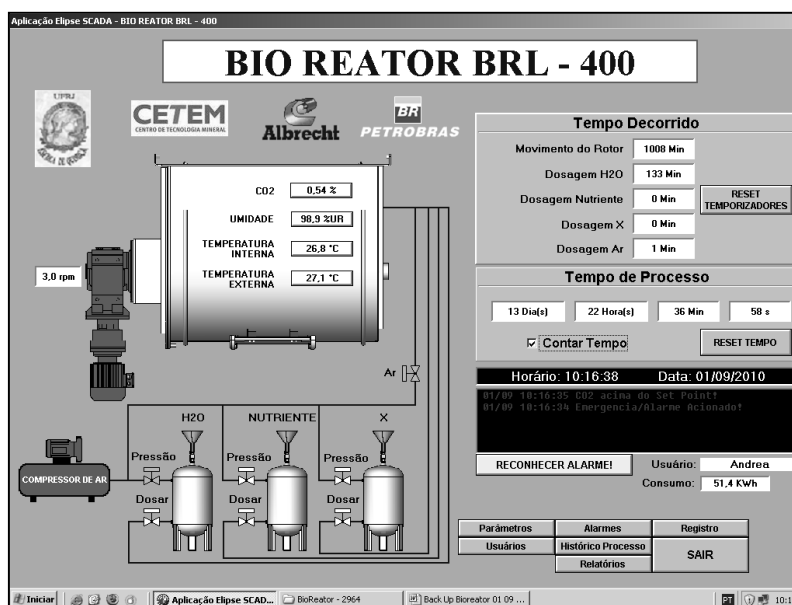


Figura 2. Software ELIPSE SCADA.

Para realização dos testes, foram utilizados aproximadamente 300 Kg de solo contaminado em cada batelada. O acionamento do motor ocorre automaticamente 4 vezes ao dia. O eixo gira no sentido horário durante 15 minutos e no sentido anti-horário por 15 minutos a cada acionamento. O primeiro teste teve duração de 64 dias e o biossurfactante foi adicionado após 50 dias do início, em um volume de 2 litros. O segundo teste durou 43 dias e

o biossurfactante foi adicionado após 22 dias do início, em um volume de 3 litros. O volume adicionado de biossurfactante corresponde à quantidade total disponibilizada pelo CENPES na ocasião, embora a quantidade necessária fosse maior tendo como base os cálculos realizados em estudos anteriores (Millioli, 2009).

Amostras de solo foram coletadas semanalmente e enviadas para os laboratórios do CENPES e do CETEM onde foram feitas as determinações de pH, umidade e HTPs (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo) e contagem de microorganismos. Cada amostra era composta pelo solo coletado em 5 pontos distintos do interior do reator, e o material era homogeneizado e dividido em dois frascos com destino aos laboratórios.

2.4 Monitoramento dos Testes

2.4.1 Aeração

O sistema está programado para iniciar uma dosagem automática de ar quando a geração de CO₂ atingir 0,50% (*set point* alto). Este *set point* foi estabelecido para provocar uma maior aeração e homogeneização do sistema, já que durante a dosagem de ar o motor do biorreator é acionado promovendo a rotação do eixo e a movimentação do solo. A dosagem é interrompida quando o nível de CO₂ cai para 0,40%.

2.4.2 Umidade

O sistema inicia uma dosagem automática de água quando a umidade relativa no interior do biorreator cai para 60%. A dosagem dura 5 minutos. Adicionalmente é realizado um controle da umidade do solo utilizando um medidor de campo (Falker HFM 2010). O teor de umidade também pode ser ajustado manualmente acionando o sistema de dosagem de água. Além do monitoramento de campo, a umidade também é determinada em laboratório semanalmente utilizando uma balança termogravimétrica (Marte ID 200).

2.4.3 Concentração de HTPs (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo)

As amostras de solo são encaminhadas semanalmente para análise de HTPs no laboratório do CENPES e do CETEM. A metodologia de quantificação de HTPs adotada no CENPES foi baseada no método USEPA 8015B empregando a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/FID). No laboratório do CETEM a concentração de HTPs foi determinada utilizando o método de infravermelho no equipamento Infracal, modelo HART -T da Wilks Enterprise.

3. Resultados e Discussão

A avaliação do efeito da adição do biossurfactante no processo de biodegradação foi verificada a partir da degradação de hidrocarbonetos totais de petróleo, através da quantificação dos poluentes orgânicos no decorrer do primeiro teste (Figura 3).

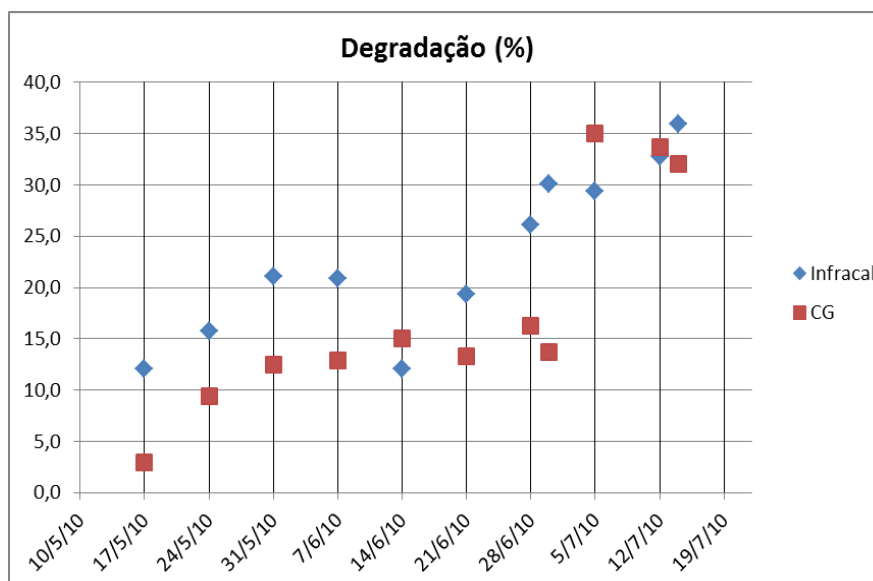


Figura 3. Degradação de HTPs no teste 1. Resultados obtidos por CG e Infravermelho.

Os resultados da degradação de HTPs (Figura 3) no primeiro teste demonstraram que a adição do biossurfactante tipo ramnolípideo ao solo contaminado acelerou a remoção dos hidrocarbonetos. A adição do tensoativo ocorreu com 50 dias de teste, quando foi observado que os índices de degradação do óleo no reator estavam se estabilizando, ou seja, não apresentavam variação significativa. Após 64 dias de teste a concentração final de HTPs foi reduzida em 32% de acordo com os resultados obtidos por cromatografia gasosa (CENPES) e em 35,9% de acordo com os resultados obtidos pelo Infracal (CETEM).

O segundo teste teve início em 18/08/10 e foi realizado com a outra parte do solo que não foi utilizado no primeiro teste. Este solo havia sido coletado no dia 07/05/10 e permaneceu acondicionado em um tambor metálico até seu uso. As amostras de solo continuaram sendo enviadas semanalmente para os laboratórios com o objetivo de determinar a degradação do óleo. Os resultados obtidos pelo Infracal no CETEM foram descartados, pois o aparelho não estava devidamente calibrado. No laboratório do CENPES, os resultados da degradação do óleo obtidos por cromatografia gasosa indicaram uma baixa eficiência do processo de biodegradação (6,7% no final do segundo teste). Comparando os cromatogramas do óleo extraído de um solo com 5% de contaminação (padrão) e da amostra coletada no primeiro dia deste teste (18/08/10) observamos que o óleo combustível já estava com alto grau de intemperização, conforme Figura 4.

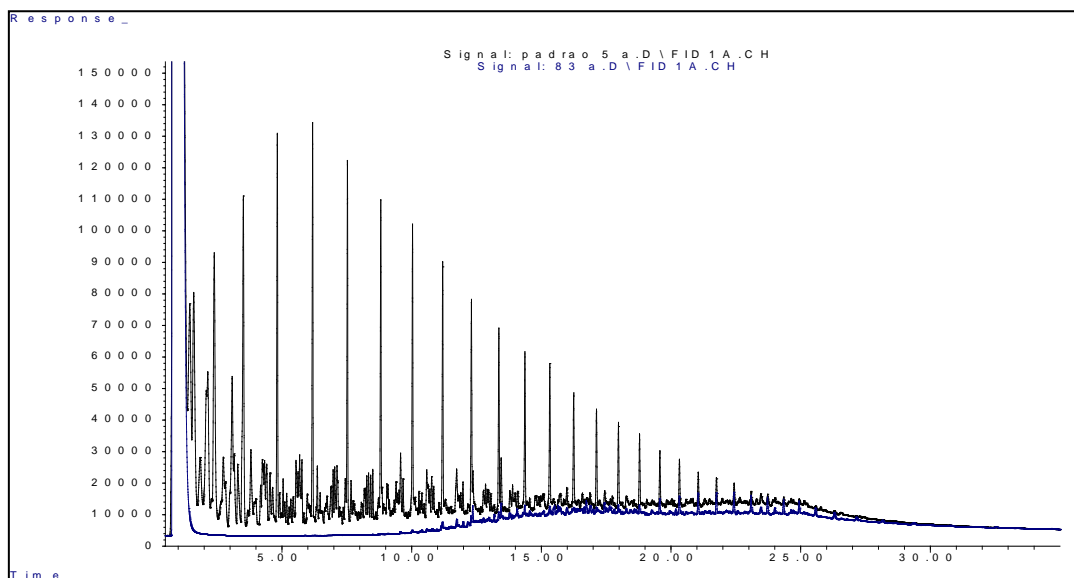


Figura 4. Cromatogramas de um **solo com 5% de contaminação** x **solo Inicial de 18/08/10**

4. Conclusão

- Realizaram-se dois testes, porém apenas os resultados obtidos no primeiro teste, através da determinação da concentração de HTPs, mostraram que o biossurfactante utilizado em conjunto com a microbiota nativa apresentou bons percentuais de remoção de óleo (hidrocarbonetos), embora tivesse sido adicionada uma subdose de ramnolípido.
- Durante o segundo teste, os índices de biodegradação foram obtidos entre 8,5 e 6,7 % e tais índices baixos são explicados pelo excesso de compostos recalcitrantes em consequência do processo de intemperização do solo.
- Faz-se necessário realizar novos testes utilizando solo contaminado com óleo fresco (simulação de contaminação) com possibilidade de: acréscimo de nutrientes; utilização de agente estruturante e aplicação de biossurfactante em concentração compatível.

5. Agradecimentos

À minha orientadora Andrea Rizzo por todo o aprendizado e pela sua compreensão, à Adriana Soriano do CENPES por todo apoio prestado, ao Leonard Silva pela parceria, ao Sr. Célio (mecânico do CETEM) que nos deu importante suporte, à Deus e à minha família.

6. Referências Bibliográficas

- BAPTISTA, S.J. Avaliação do Emprego de Biossurfactante na Biorremediação de Solos Contaminados com Óleo Diesel. Tese de doutorado. EQ/UFRJ. Rio de Janeiro. 146. 2007.
- CUBITTO, M.A.; MÓRAN, A.C.; COMMENDATORE, M. CHIARELLO, M.N.; BALDINI, M.D.; SENERIZ, F. Effects of Bacillus subtilis O9 biosurfactant on the bioremediation of crude oil-polluted soil. Biodegradation. vol.15, Nº 5, pp. 281-287. 2005.
- JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; ANTONIOLLI, Z.I.; CAMARGO, F.A.O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Ciência Rural, vol. 37, Nº 004, pp. 1192-1201. 2007
- LAHA, S.; TANSEL, B.; USSAWARUJIKULCHAI, A. Surfactant–soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review. Journal of Environmental Management, vol. 90, pp. 95–100. 2009.
- MILLIOLI, V. S. Avaliação da potencialidade da utilização de surfactantes na biorremediação de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo. 2002. 200 p. Dissertação (Doutorado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ).
- NITSCHKE, M. PASTORE, G. M. “Biossurfactantes: propriedades e aplicações”. Química Nova, vol. 25, No. 5, pp. 772-77, 2002.
- SANTOS, L. C. dos. (2004) “Avaliação da potencialidade do uso de biossurfactante na biorremediação de solo contaminado por óleo cru”. Trabalho apresentado na XII Jornada de Iniciação Científica. Centro de Tecnologia Mineral, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientadora: Valeria Milllioli.
- RAIMUNDO, S. R. (2003) “Emprego de biorreator não convencional no tratamento de solo contaminado por petróleo”. Trabalho apresentado na XI Jornada de Iniciação Científica. Centro de Tecnologia Mineral, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientadora: Andrea Rizzo.
- TIEHM, A., M. STIEBER, P. WEBER, D.; and FRIMEL, F. Surfactant-enhanced mobilization and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant soil. Environ. Sci. Technol. Vol. 31 2570–2576. 1997.