

Monitoramento da Atenuação Natural de Solo Contaminado por Petróleo

Elton Souza dos Santos

Bolsista de Iniciação Científica, Biotecnologia, UEZO

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Orientador, Eng^o. Químico, M. Sc.

Andréa C. de Lima Rizzo

Co-orientadora, Eng^a. Química, D. Sc.

Maria Clara S. C. L. Telhado

Co-orientadora, Bióloga, Mestranda, EQ/UFRJ

Resumo

Atenuação Natural Monitorada (ANM) baseia-se no fato de que, em determinadas condições, alguns contaminantes são imobilizados ou degradados por processos biológicos, físicos e químicos. No presente trabalho, foi monitorado o processo de ANM de um solo artificialmente contaminado por petróleo em 3 diferentes concentrações: 0,5%; 2,5% e 5% m/m. Para isto, foram montados 2 sistemas experimentais (um biótico e um abiótico) os quais foram expostos a intempéries por um período de 180 dias. Durante este período foi realizado o acompanhamento da concentração de microrganismos (heterotróficos totais e degradadores de óleo), bem como do teor de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP). Os resultados obtidos indicam que a população microbiana nativa do solo impactado atuou efetivamente na remoção do óleo, o que pode ser verificado através da remoção de 49,3%, 42,5% e 52,2% do HTP inicial para os solos contaminados com 0,5; 2,5 e 5% de óleo, respectivamente.

1. Introdução

A atividade industrial é crescente nos dias de hoje, e este crescimento traz consigo alguns riscos, sendo os ambientais um dos mais preocupantes. Estes podem ser responsáveis por grandes contaminações de solo e água, que causam problemas sociais e de saúde pública. A indústria de petróleo, em suas diversas atividades, apresenta um risco ambiental inerente, que precisa ser constantemente gerenciado (FORNO, 2006).

Contaminações de solo com hidrocarbonetos de petróleo tornaram-se um problema mundial na metade dos anos 80. Fontes de contaminação com Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) estão relacionadas com a exploração, a produção, o armazenamento, o transporte, a distribuição e a destinação final de petróleo e seus derivados. (YEUNG *et al.*, 1997 *apud* BERGUER, 2005).

Segundo TRINDADE (2002); FORNO (2006) e YEUNG *et al.*(1997) *apud* BERGUER (2005), técnicas de biorremediação têm sido adotadas como uma maneira extremamente eficaz para a remediação de solos contaminados com compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos, pois são favorecidas por serem mais limpas, com custos baixos e de fácil aplicação em grande escala.

Estas técnicas se baseiam em processos biológicos, onde microrganismos presentes no solo degradam os hidrocarbonetos contaminantes, utilizando-os como fonte de energia e carbono, convertendo-os em dióxido de carbono e água, pela mineralização completa, ou pela redução da toxicidade destes através da sua degradação parcial (ATLAS & BARTHA, 1981 *apud* FORNO, 2006; RAIMUNDO & RIZZO, 2003).

Dentre as diversas técnicas de remediação de áreas contaminadas, o processo de Atenuação Natural Monitorada (ANM) é uma estratégia que pode ser utilizada. Ela representa um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos, que reduzem a massa, toxicidade, mobilidade, volume ou concentração de contaminantes no solo sem a intervenção humana. O processo de biodegradação ocorre devido à adaptação natural da microbiota nativa do solo à presença do contaminante, assim como por processos químicos e físicos (oxidação, lixiviação, volatilização) que podem também reduzir a concentração do poluente (SANTOS *et al*, 2008).

Dentre as vantagens da ANM pode-se citar a redução dos custos totais em relação às tecnologias de remediação ativa (biorremediação acelerada *in situ* e *ex-situ* do processo). É importante destacar a relevância do custo da remediação de áreas impactadas para países em desenvolvimento, onde as demandas sociais e de infra-estrutura são muito altas e a questão ambiental é freqüentemente relegada a um segundo plano por ausência de alocação de recursos para este fim. Assim, a atenuação natural monitorada deve ser avaliada como uma estratégia adequada, dentro de seus limites de aplicação, para recuperação de áreas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo (NUNES & CORSEUIL, 2007). No entanto, deve-se levar em conta que os tempos de processo associado à ANM geralmente são maiores do que aqueles associados à processos de biorremediação *in-situ* ou *ex-situ*.

2. Objetivo

Monitorar o processo de ANM de solo contaminado por petróleo e verificar sua eficiência após 180 dias, através da quantificação do decaimento do teor de óleo no solo e da quantificação da densidade microbiana.

3. Metodologia

3.1. Solo

O solo utilizado no desenvolvimento do trabalho foi proveniente de um campo de exploração de petróleo em terra, localizado no estado de Sergipe. O solo foi desagregado em um britador de mandíbulas, classificado na peneira de 5 mm (4 mesh) para retirada de folhas, raízes e gravitos e após isto, homogeneizado para receber a contaminação de óleo cru.

3.2. Óleo Cru

Foi utilizado óleo cru proveniente da mesma região de origem do solo, de forma a simular uma contaminação que possa vir a ocorrer durante a exploração dos poços localizados na área. Para a realização dos ensaios de ANM, os teores de contaminação do solo com óleo cru adotados foram de 0,5; 2,5 e 5% m/m.

3.3. Avaliação da Atenuação Natural Monitorada (ANM)

Para simular o efeito da atenuação natural, foram montados dois sistemas (um biótico e um abiótico) com solo contaminado nas 3 concentrações escolhidas (em duplicatas).

3.3.1. Montagem do Sistema 1 – Controle Biótico

Para montagem do primeiro sistema, foram utilizadas 7 caixas de polietileno de alta densidade, com largura de 36 cm, comprimento de 53 cm e altura de 19 cm (aproximadamente 36,25 L de volume útil). As caixas foram furadas no fundo com um espaçamento de 3 cm entre cada furo, e colocadas sobre uma caixa coletora, para recolher qualquer líquido proveniente de chuva que possa se infiltrar pelo solo, como mostra a Figura 1.

Todas as caixas foram preenchidas com uma camada de 3 cm de brita (correspondendo a 5,75 L), uma camada de areia de 2 cm (3,83 L) e uma 1 camada de brita (5,75 L). Preencheu-se o volume restante (aproximadamente 15,33 L) com solo contaminado a 0,5, 2,5 ou 5% em duplicata ou com solo não contaminado (controle). A figura 2 mostra os sistemas já montados.

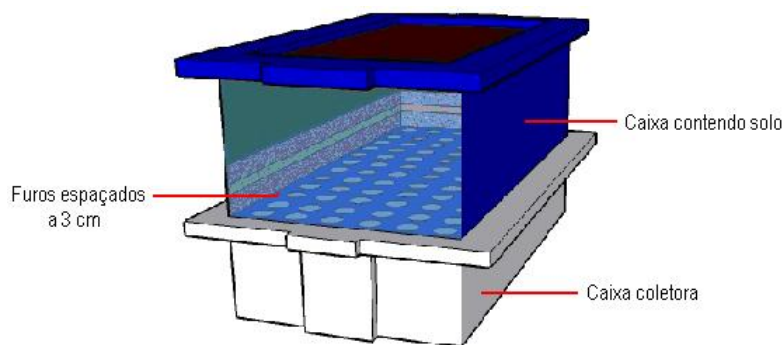


Figura 1: Representação da caixa utilizada para o experimento de atenuação natural.



Figura 2: Caixas do sistema 1 contendo solo e suas respectivas concentrações de óleo cru.

3.3.2. Montagem do Sistema 2 – Controle Abiótico

Foram utilizadas 6 caixas de polietileno de alta densidade, com dimensões de 34 cm x 25 cm x 12 cm (aproximadamente 10,20 L de volume útil). As caixas foram furadas no fundo com um espaçamento de 3 cm entre cada furo, e colocadas sobre uma caixa coletora do mesmo tamanho, para recolher qualquer líquido proveniente de chuva que possa se infiltrar pelo solo. Todas as caixas foram preenchidas com uma camada de 1,5 cm de brita, uma camada de areia de 1,5 cm e uma camada de brita (1,5 cm). Preencheu-se o volume restante (aproximadamente 15,33 L) com solo contaminado a 0,5; 2,5 ou 5% em duplicata (figura 3). Neste caso, o solo e a areia utilizados foram esterilizados por 5 ciclos de auto-clavação (1 atm, 20 min) e resfriamento e adicionado um agente biocida (Azida de sódio a 0,5% m/v) para evitar crescimento de qualquer organismo e conseqüente degradação do contaminante pelo mesmo.



Figura 3: Sistema 2 pronto, ao lado do sistema 1, nas dependências da usina Piloto do CETEM.

Ambos os sistemas foram colocados em um espaço aberto nas dependências da usina piloto do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, onde foram submetidos a intempéries. Eles foram montados no início de junho de 2008, e monitorados até dezembro de 2008 (180 dias de experimento). Amostras representativas do solo nos sistemas foram coletadas no início do teste, após 15, 30, 60, 90, 120 e 180 dias. As amostras foram armazenadas em câmara fria a 4°C para posterior análise.

3.4. Quantificação Microbiana

As amostras coletadas no sistema 1 foram analisadas utilizando-se os métodos de quantificação de microrganismos heterotróficos totais e degradadores de óleo cru. Realizou-se, ademais, para controle da manutenção da esterilidade do sistema 2, a quantificação da população heterotrófica total periodicamente.

3.4.1. Bactérias Heterotróficas Totais

Para a quantificação de microrganismos heterotróficos totais, procedeu-se da seguinte maneira (URURAHY, 1998): Adicionou-se 5g de solo em 50mL de solução salina (NaCl 0,9%) e fez-se a extração no shaker por 1 hora à 25°C e 150rpm. A partir desta extração, fizeram-se diluições adequadas 1:10. Em seguida, realizou-se o plaqueamento em meio orgânico sólido pela técnica de pour-plate, adicionando 0,1mL das diluições adequadas

da suspensão salina nas placas. Incubou-se por 48 horas em estufa a 30°C e contou-se o número de unidades formadoras de colônias, com auxílio de uma lupa (resultados expressos em UFC/g solo).

3.4.2. Bactérias Degradadoras de Óleo Cru

A quantificação da população microbiana degradadora foi realizada aplicando-se a técnica do Número Mais Provável (NMP) (TRINDADE, 2002). As etapas de extração e diluição foram idênticas às descritas no item anterior. Em seguida, 0,1 mL das diluições foram adicionados nos poços das placas de polietileno, utilizadas para estimativa do NMP, contendo 1,8 mL de meio mineral cada. Em seguida, foram adicionados 10µL de óleo cru como única fonte de carbono e energia presentes. As placas foram então incubadas por 7 dias em estufa a 30°C sendo, em seguida, realizada a estimativa do NMP (resultados expressos em NMP/g solo).

3.5. Análise da Concentração de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo (HTP)

Para fins de monitoramento do decaimento da concentração de óleo nos sistemas de ANM, foi realizada a análise do HTP, utilizando-se o equipamento Infracal, modelo HART-T da Wilks Enterprise. Este é um medidor portátil de OGT (óleos e graxas totais) / HTP (Figura 4), cuja técnica empregada é a espectrofotometria de infravermelho. Ele permite a quantificação dos hidrocarbonetos após extração do óleo presente no solo com solvente orgânico (n-hexano PA padrão HPLC) (RIZZO *et al*, 2008).

Após a confecção da curva padrão para o óleo contaminante, as amostras de solo coletadas dos sistemas experimentais passaram por as seguintes etapas: secagem, maceração, extração com n-hexano em ultra som, centrifugação e análise de sobrenadante no infracal.



Figura 4: Equipamento Infracal, modelo HART-T da Wilks Enterprise

4. Resultados e Discussões

A densidade microbiana durante os ensaios de ANM foi monitorada através da quantificação da população de microrganismos heterotróficos totais e degradadores de óleo cru no sistema 1, cujos resultados são apresentados na Figura 5 (a e b respectivamente).

No sistema 2 não foi verificado crescimento microbiano (dados não apresentados).

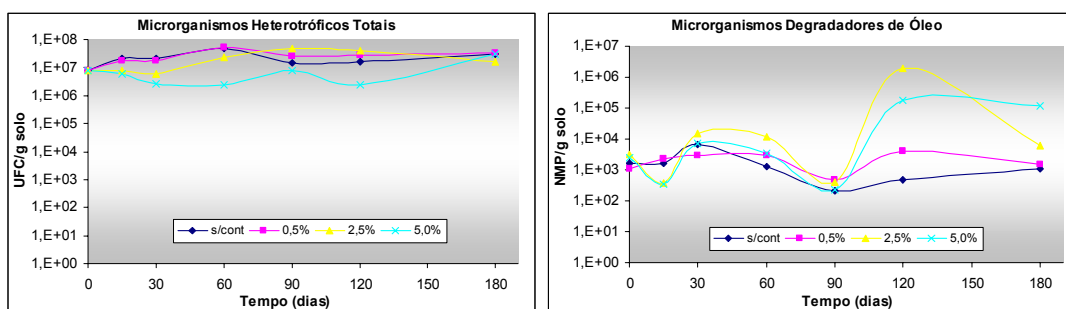


Figura 5: Gráfico de resultados de contagem de microrganismos heterotróficos totais (a) e de contagem de microrganismos degradadores de óleo do sistema 1.

Através da Figura 5 (a), percebe-se que não houve variação significativa na população de microrganismos heterotróficos totais, já que para todas as concentrações de óleo testadas, a densidade microbiana ficou em torno de 10^7 UFC/g solo. O mesmo não aconteceu com a população de microrganismos degradadores (figura 5 b), onde ocorreu significativa variação, principalmente entre 90 e 120 dias de ensaio.

Em particular, para a condição de 2,5% de contaminação foi verificado um aumento de cerca de 3 ordens de grandeza (de 10^3 para 10^6 NMP/g solo). No entanto, após 120 dias observa-se uma tendência a estabilização nas concentrações, com exceção da condição com 2,5% de óleo, onde ocorrem uma queda.

Na figura 6 (a e b) são apresentados os gráficos relativos ao acompanhamento da concentração de HTP no sistema 1 e 2, respectivamente.

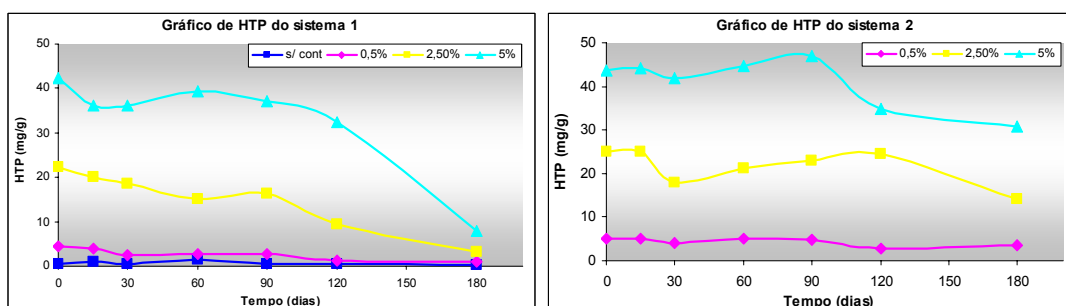


Figura 6: Gráfico de concentração de HTP nos sistemas 1 e 2 ao longo de 180 dias.

A partir dos resultados obtidos e apresentado na figura 6, foi possível calcular a recuperação de HTP apenas por processo biológico (sistema 1 - sistema 2), descontando-se as perdas abióticas (sistema 2).

Como resultado, observou-se, ao final de 180 dias, uma alta biodegradação de HTP, com remoção de 49,3% para o solo contaminado a 0,5%, 42,5% no solo de 2,5% e 52,2% no solo de 5% (tabela 1).

Tabela 1: Remoção biológica de HTP após 180 dias de teste

Remoção (sistema 1 - sistema 2) após 180 dias (%)		
Solo 0,5%	Solo 2,5%	Solo 5%
49,3	42,5	52,2

5. Conclusões

A degradação biológica atingiu valores entre 42,5% a 52,2% após 180 dias com 0,5%; 2,5% e 5% m/m mostrando que os microrganismos agem de forma efetiva na remoção do óleo. Sabe-se que o processo de ANM está associado a períodos longos de degradação e que para locais de baixa contaminação ou que não necessitam de intervenção imediata, a ANM torna-se uma ótima medida de remediação.

6. Agradecimentos

A Deus, o dono de toda a sabedoria. Ao CNPq pela bolsa, ao CETEM pela infraestrutura e a Petrobés pelo financiamento de projeto e pelo fornecimento do solo e do óleo. As Biólogas Maria Clara e Danielle Reichwald pelo auxílio em todos os testes e pela grande e preciosa amizade, aos pesquisadores Ronaldo, Cláudia e principalmente a Andrea pela oportunidade e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

BERGUER, T. M. **Biorremediação de Solos Contaminados com Hidrocarbonetos Totais de Petróleo – Enfoque na Aplicação do Processo Terraferm**. 2005. 99p. Dissertação (Doutorado) - Departamento de Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre (Brasil).

FRONO, R. G. **Avaliação da Poluição do Solo por Derivados de Petróleo e sua Remediação**. 2006. 89p. Dissertação (Mestrado) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba (Brasil).

NUNES, C. C. & CORSEUIL, H. X. **Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina**. Engenharia Sanitária e Ambiental, vol.12 nº 3, Rio de Janeiro, 2007, 259-265

RAIMUNDO, R. S. & RIZZO, A. C. L. **Avaliação da Biodisponibilidade de Óleo Cru em Solo**. In: XI Jornada de Iniciação Científica, CETEM, 2003, Rio de Janeiro, Brasil.

RIZZO, A. C. L. *et al.* **Guia Rápido para uso de analisador de TOG/TPH por infravermelho, Infracal em amostras de solo**. Instrução de Trabalho elaborado para o CETEM/MCT, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2008.

SANTOS, R. L. C. *et al.* **Aspectos Químicos, Físico-Químicos e Biológicos da Qualidade de Solos Impactados por Atividades da Indústria do Petróleo - Projeto Solo Integral**. 2º Relatório Técnico Parcial elaborado para o CENPES/PETROBRAS, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2008.

TRINDADE, P.V.O. **Avaliação das Técnicas de Bioaugmentação e Bioestimulação no Processo de Biorremediação de Solo Contaminado por Hidrocarbonetos de Petróleo**. 2002. 127p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro (Brasil).

URURAHY, A. F. P. **Biodegradação de Resíduo Oleoso Proveniente de Refinaria de Petróleo**. 1998. 344p. Dissertação (Doutorado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro (Brasil).