

Avaliação da Adição de PRP no Tratamento de Solo Contaminado por Petróleo

Rodrigo dos Santos Bezerra

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Orientador, Eng^o. Químico, M. Sc.

Andréa C. de Lima Rizzo

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

Renata da Matta dos Santos

Co-orientadora, Química, M. Sc.

Resumo

Neste trabalho buscou-se avaliar a eficácia da aplicação do produto PRP (Petroleum Remediation Product) na remediação de um solo contaminado com 5% p/p de óleo cru. Para isto utilizou-se de um sistema experimental baseado no processo de Atenuação Natural Monitorada (ANM). O solo contaminado com óleo adicionado do PRP foi exposto a variações climáticas naturais por 35 dias sendo realizado, nesse período, o acompanhamento da concentração de microrganismos (heterotróficos totais e degradadores de óleo), bem como o teor de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Os resultados obtidos indicam que a população microbiana nativa no solo impactado apresentou um crescimento inicial lento e gradual indicativo do processo de adaptação da mesma. Além disso, foi verificada uma remoção, ao final dos primeiros 35 dias de ensaio, de cerca de 53% no valor de HTP.

1. Introdução

A atividade industrial cresce em escala logarítmica nos dias de hoje, e este crescimento traz consigo alguns riscos, sendo os acidentes 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. Hoje, com o conceito de desenvolvimento sustentável, não é aceitável a contaminação de áreas com acidentes e vazamentos. Havendo a contaminação, esta deve ser remediada e uma tecnologia bastante estudada e utilizada é o tratamento com microrganismos.

A degradação biológica de compostos orgânicos, como os derivados de petróleo, é efetivamente alcançada somente quando são estabelecidas condições ambientais favoráveis, tais como concentração de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio), umidade, pH, temperatura e aeração. Além desses fatores, segundo BENTO *et al.* (2005), o conhecimento a respeito da concentração e do tipo do óleo contaminante, da densidade populacional de microrganismos degradadores e do seu potencial para a biodegradação são fundamentais para a otimização do processo de biodegradação.

Durante o processo de Atenuação Natural Monitorada (ANM), a degradação do poluente orgânico no solo ocorre sem adequação de qualquer condição ambiental. O processo de biodegradação ocorre devido a adaptação natural da microbiota nativa do solo à presença do contaminante. Esses microrganismos passam, então, a utilizar o composto orgânico poluente como fonte de carbono, ocasionando assim uma redução da sua concentração ao longo do tempo. Nesse sistema não só os processos biológicos estão envolvidos, mas também, processos físicos e químicos (lixiviação, volatilização) podem ser responsáveis pela redução da concentração do poluente.

O processo de atenuação natural monitorada tem sido adotado como uma alternativa de tratamento de áreas impactadas onde não existe o risco de migração do poluente e conseqüente contaminação do lençol freático. Acrescenta-se ainda o custo reduzido de manutenção do processo como um todo, sendo necessário apenas o custo com o monitoramento analítico. No entanto, o tempo envolvido no processo de atenuação natural costuma ser bastante longo (meses ou anos) o que inviabiliza, muitas vezes, a sua utilização. Dependendo da área contaminada, do tipo e da concentração do contaminante, torna-se necessária a remoção do solo impactado e encaminhamento do mesmo para tratamento ex-situ (fora do local onde ocorreu a contaminação).

Com o intuito de aumentar a biodegradação desses poluentes, foi apresentado ao CETEM o produto PRP (Petroleum Remediation Product) como uma alternativa de aceleração do processo natural de biorremediação. O mesmo foi introduzido ao sistema experimental utilizado para simular a atenuação natural de solos contaminados. Este biodegradador foi descoberto a partir de experiências científicas, desenvolvidas pela NASA – Agência Espacial Americana – e patenteado pela Unireminc.

Embora produzido de microesferas menores do que um milésimo de milímetro, ele pode absorver/bioremediar solos e águas, contaminados por hidrocarbonetos, em até 30 vezes mais do que seu próprio peso. Pode também ser embalado em várias formas, atendendo as necessidades específicas de todos nossos usuários. Ele é oleofílico, significando que encapsula o óleo ao seu contato e não precisa ser recolhido. Uma vez que você o aplica, ele biodegradará todo o óleo daquela área contaminada.

O PRP é fabricado usando-se um único ingrediente ativo, pura cêra de abelhas, que contém nitrogênio, fósforo e potássio que são ingredientes que o tornam uma fonte de alimentos para microorganismos presentes na natureza (Não utiliza organismos exógenos). É um produto não combustível, não reativo, não tóxico, em forma de pó e de cor amarelada.

2. Objetivo

Avaliar a eficácia da introdução do PRP ao processo de atenuação natural monitorada de solo contaminado por petróleo e comparar os resultados obtidos com os obtidos anteriormente em sistema semelhante sem a adição do produto.

3. Materiais e Métodos

3.1. Amostras de solo empregadas

Neste trabalho, foram utilizadas amostras de solo proveniente da região Nordeste do Brasil, contaminadas em laboratório com 5% de óleo cru proveniente de campo de exploração e produção da mesma região.

As principais características do solo empregado encontram-se na tabela 1.

Tabela 1. Características do solo não contaminado empregado nos ensaios

Parâmetro	Teor no Solo Não Contaminado
N (g/Kg)	1,3
P (g/Kg)	0,15
Silte	14%
Areia	75%
Argila	11%
Densidade do solo (g/mL)	1,3
pH	6,8

3.2. Sistema Experimental

O processo de atenuação natural foi simulado em uma caixa de acrílico de 20 litros de capacidade total (40 x 25 x 20 mm) com fundo perfurado (tela) para permitir o escoamento da água de percolação proveniente da chuva.

No fundo de cada uma das caixas adicionou-se uma camada de brita, uma camada de areia de filtração e uma nova camada de brita buscando evitar o arraste da fração mais fina do solo contaminado (fração silte + argila) durante a condução dos ensaios.

Foram adicionados à caixa 6Kg de solo contaminado em laboratório (5% p/p) e sobre o solo, o PRP (2% p/p). Os sistemas foram deixados ao ar livre em área aberta do CETEM de forma que os solos contaminados fossem expostos às variações climáticas naturais (temperatura alta e baixa, período de seca e de chuva, vento, etc).

A amostragem foi realizada de 7/7 dias até o 35º dia. No dia em que ocorria a retirada de amostras, realizava-se uma pequena homogeneização do conteúdo das caixas. Nas amostras coletadas foram realizadas quantificações de microrganismos heterotróficos totais e degradadores de óleo, bem como do teor de HTP.

3.3. Quantificação dos microrganismos Heterotróficos Totais

A quantificação de microrganismos heterotróficos totais seguiu metodologia adotada por TRINDADE (2002), onde 5g de solo foram adicionados em 50mL de solução salina (NaCl 0,9%) sendo seguida de extração em

shaker por 1 hora à 25°C e 150rpm. A partir do extrato obtido, fez-se sucessivas diluições na razão extrato: solução salina de 1:10. Após, realizou-se o plaqueamento em meio orgânico sólido aplicando-se a técnica de *pour-plate*, adicionando 0,1mL das diluições adequadas nas placas. As placas foram incubadas por 48 horas em estufa a 30°C e posteriormente contou-se o número de unidades formadoras de colônias, com auxílio de uma lente de aumento (resultados expressos em UFC/g solo).

3.4. Quantificação dos Microrganismos Degradadores de Óleo

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 as 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. Então, 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 do teor de HTP

Para fins de monitoramento do decaimento da concentração de óleo no sistema, 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, 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 construção da curva de calibração para o óleo contaminante, procedeu-se as análises das amostras coletadas no sistema experimental. Cada amostra de solo contaminado com óleo cru coletada semanalmente foi seca por um período de 16h a 60°C e posteriormente macerada. Logo após, foram adicionadas a tubos de acrílico 0,5g de cada amostra juntamente com 50 mL de n-hexano (PA padrão HPLC) e pequena quantidade de sulfato de sódio. Esses tubos eram então levados ao aparelho de ultrassom por 15 minutos.

Para se realizar as análises dos extratos obtidos de solos contaminados com óleo era preciso adicionar-se 50 µL do extrato na plataforma de leitura do analisador Infracal e após três minutos era lido o valor da absorbância. Através da curva padrão, calculava-se a concentração de óleo na amostra.

4. Resultados e Discussão

Nas figuras 1 e 2 a seguir, são apresentados os resultados de contagem de microrganismos heterotróficos totais (UFC/g solo) e degradadores de óleo (NMP/g solo) obtidos para as amostras de solo coletadas do sistema experimental. Tais resultados indicam um crescimento na concentração da população microbiana heterotrófica total ao longo do tempo, consequência de um processo de adaptação da microbiota nativa à presença do contaminante e da oscilação natural das condições climáticas as quais as amostras foram submetidas (calor, frio, chuva, vento, etc), além da presença de nutrientes favorecendo seu crescimento.

O mesmo comportamento de crescimento foi observado para a população degradadora de óleo cru.

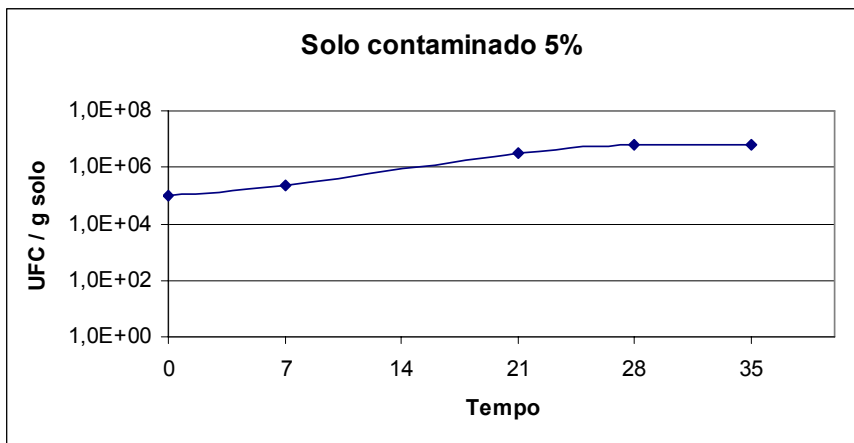


Figura 1. Acompanhamento da concentração de microrganismos Heterotróficos Totais ao longo do teste.

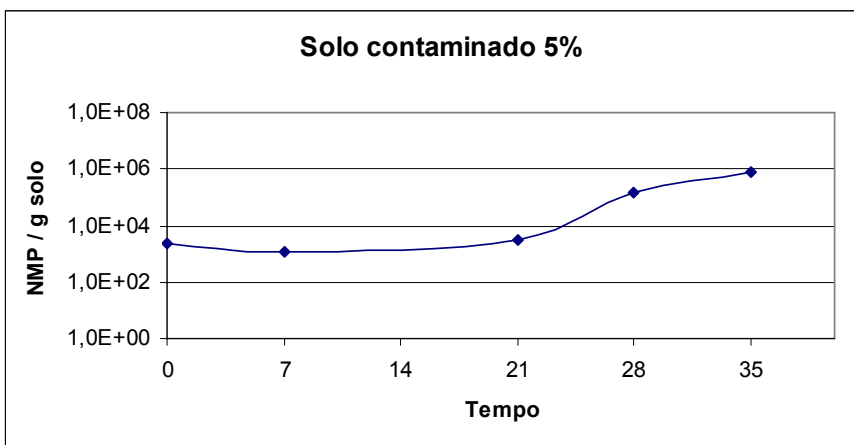


Figura 2. Acompanhamento da concentração de microrganismos Degradadores de óleo ao longo do teste.

A figura 3 apresenta a curva representativa de concentração de HTP ao longo de 35 dias de teste. Nela pode-se verificar que ocorreu queda na concentração de óleo, acarretando ao final do processo de monitoramento uma remoção de 53% em 35 dias.

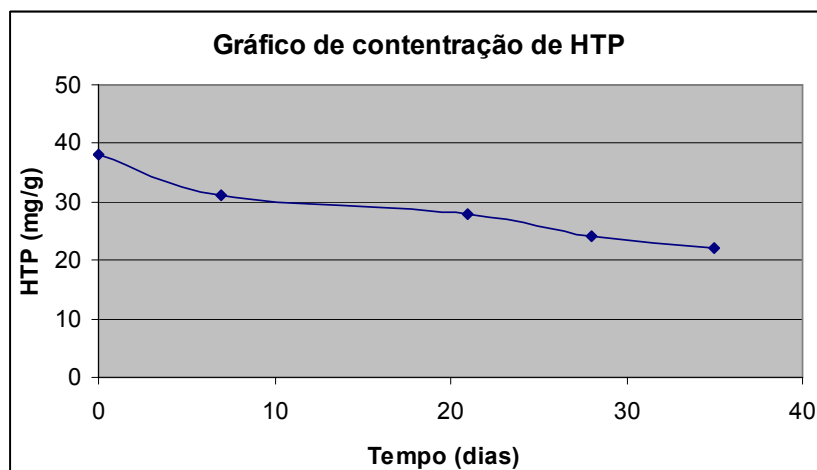


Figura 3. Concentração de HTP (mg/g).

A tabela 2 compara os percentuais de remoção de HTP ao longo de 35 dias para o solo contaminado com 5% p/p de óleo cru para o sistema de ANM e para o sistema ao qual foi adicionado o PRP.

Tabela 2: Comparação da remoção de HTP para sistemas com e sem a adição de PRP.

Tempo	Remoção HTP	
35 dias	Solo contaminado 5% sem adição de PRP	Solo contaminado 5% com adição de PRP
	15 %	53 %

5. Conclusão

Os resultados obtidos nos 35 dias de acompanhamento do processo indicam uma redução de 53% no teor do contaminante expresso em termos de concentração de HTP, e quando comparado com processo de ANM sem adição do PRP, nota-se que o PRP acelerou o processo de atenuação, visto que a remoção foi aproximadamente 3 vezes maior. Logo, o PRP mostra ser um bom biodegradador. Contudo, o preço do produto deve ser avaliado para verificar se isto o torna economicamente viável, visto que, o processo de ANM é considerado um processo de baixo custo.

6. Agradecimentos

A Deus, por iluminar a trajetória por mim escolhida. A minha família pelo incentivo que sempre me deram. Aos meus Orientadores Andréa Rizzo e Ronaldo Santos pela confiança e orientação. Aos meus amigos do CPMA por todo auxílio experimental para a realização deste trabalho. Ao CETEM/MCT pela realização do estágio.

7. Referências Bibliográficas

BENTO, F. M., CAMARGO, F. A.O., OKEKE, B. C., FRANKENBERGER, W. T. **Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, bioestimulation and bioaugmentation.** *Bioresource Technology* 96 (2005), 1049-1055.

Cartilha de apresentação do produto PRP – Petroleum Remediation Product. GMV Equipamentos e Sistemas Ltda.

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.

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