

Biorremediação ex-situ de solos contaminados por Petróleo com a adição de material estruturante

Michel Passos de Menezes

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UFRJ

Andrea Camardella de Lima Rizzo

Orientadora, Eng. Química, M. Sc.

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Co-orientador, Eng. Químico, M. Sc.

Resumo

O presente trabalho se baseia na análise comparativa dos resultados obtidos em dois testes de biorremediação de solo, os quais foram realizados em um biorreator batelada, usando um sistema supervisorio de monitoramento e controle do processo. Os testes se diferenciaram pela utilização ou não de material estruturante (2° e 1° testes respectivamente), serragem, em associação à técnica de bioestímulo. O acompanhamento dos ensaios foi feito por meio das análises de óleos e graxas (OG) e de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP). Os resultados obtidos levam a conclusão de que as condições adotadas no 2° teste, no qual houve aplicação do material estruturante, foram as mais adequadas para o tratamento do solo. Verificou-se uma redução no teor de Óleos e Graxas em torno de 14 e 23% para o 1° e 2° testes, respectivamente. Em relação à análise de HTP, foi verificado que ocorreram reduções em torno de 15% em 7 semanas, para o 1° teste, enquanto que para o 2° teste, obteve-se uma redução de 35% nesse mesmo período, atingindo 51% de remoção ao final de 14 semanas .

1. Introdução

A disposição inadequada de resíduos domésticos e industriais implica na contaminação do solo, ar e recursos hídricos superficiais e subterrâneos (BAYARDINO, 2004). Uma das técnicas mais recomendadas de remediação, em particular de águas e solos, é o tratamento biológico.

Os processos biológicos, quando comparados aos processos físico-químicos, são geralmente mais seguros e de custo mais baixo. O aumento de pesquisas com nesse tema está relacionado também com o fato de o tratamento biológico ser menos agressivo ao meio ambiente, já que muitas vezes, se baseia apenas na otimização do processo naturalmente executado pela flora microbiana. O processo biológico de remediação de solos e águas é conhecido como Biorremediação (MARTINS *et al.*, 2003; BRITO *et al.*, 2004; MOLINA-BARAHONA *et al.*, 2004; D'ANNIBALE *et al.*, 2006).

No âmbito da Biorremediação, uma das aplicações que tem se mostrado mais evidenciada, é a relacionada ao tratamento de solos contaminados por petróleo e seus derivados. Os hidrocarbonetos de petróleo têm uma origem natural, de modo que, conseqüentemente, muitos microrganismos têm uma habilidade natural de degradá-los. (CUNHA *et al.*, 2004).

É reconhecido que o tratamento biológico de solos contaminados por óleo, pode ser promovido por estimulação de microrganismos nativos e por introdução de nutrientes e oxigênio no solo (Bioestímulo) (SEKLEMOVA et al., 2001) ou através da inoculação de microrganismos no solo (Bioaumento) (RICHARD & VOGEL, 1999; BARATHI e VASUDEVAN, 2001).

Embasado nos conceitos do processo de Biorremediação, acima apresentados, foi concebido o trabalho aqui denominado por: Biorremediação ex-situ de solos contaminados por Petróleo com adição de material estruturante. O mesmo engloba a utilização de um Biorreator batelada, em escala piloto, para o tratamento de uma carga de solo, artificialmente contaminada com óleo cru, e visa a comparação dos resultados obtidos quando da utilização ou não de material estruturante.

2. Materiais e métodos

O Projeto Biorreatores como todo projeto embasado por uma pesquisa científica-tecnológica, teve seu início em escalas de menor porte (laboratorial e bancada) e foi evoluindo até a atual, escala piloto, na qual resultou em uma Unidade de Demonstração . Desde o princípio o seu foco foi o mesmo, isto é, o tratamento ex-situ de uma carga de solo contaminada por petróleo.

A chamada Unidade de Demonstração é composta de um biorreator de carcaça em aço inox (800L de volume útil e 400 kg de carga), cujo controle e obtenção dos dados do processo é efetuado pelo sistema supervisório Elipse Scada.Os dados referentes à temperatura e umidade no interior do reator são controlados, através de sondas específicas. Na Figura 1, a seguir, é apresentada uma imagem referente ao conjunto do sistema que compõe a Unidade de Demonstração.



Figura 1. Biorreator em escala piloto, e periféricos de controle.

O solo usado nos testes foi coletado no estado de Sergipe, e possui as propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do solo não contaminado.

Caracterização – Solo não contaminado	
Distribuição granulométrica(%)	
Areia	75
Silte	14
Argila	11
Densidade de partícula(g/mL)	2,2
Densidade do solo(g/mL)	1,3
Porosidade(%)	43
PH	6,8
Capacidade de retenção de água(%)	34
Matéria orgânica(%)	1,7

Fonte: Santos, 2007.

Estudos anteriores realizados com o mesmo solo (Santos, 2007) indicam que a aplicação da técnica de bioestímulo se mostra adequada para o tratamento biológico deste solo. Da mesma forma resultados promissores são particularmente obtidos quando se utiliza a adição de uréia como fonte de nitrogênio.

Seguindo esse preceito, e buscando otimizar os procedimentos, um outro ponto mereceu destaque, e se tornou um fator chave no desenvolvimento do projeto. Essa condição se baseia na utilização ou não de material estruturante. É importante frisar que a utilização do material estruturante no processo tem importância potencial pelo fato de ser o agente modificador de uma propriedade importante do solo, a textura, facilitando a sua homogeneização durante o tratamento. A utilização do material estruturante, em geral, torna o processamento mais homogêneo, desfavorecendo a formação de aglomerados e, por conseguinte, possibilitando a obtenção de resultados melhores em termos de remoção percentual do contaminante. Atualmente, é comum a utilização de materiais estruturantes do tipo: turfa, cavacos de madeira, flocos de farelo de trigo, dentre outros (MEYSAMI & BAHERI, 2003). Nessa etapa do projeto foi utilizada serragem como material estruturante.

Para avaliar a eficácia da adição da serragem no tratamento do solo contaminado com 5% de óleo cru, foram realizados dois testes na Unidade de Demonstração, empregando as seguintes condições, conforme abaixo.

- O 1° teste focou o tratamento de uma carga de solo contaminado, sem a adição de material estruturante, usando uréia para estímulo da atividade microbiana, em especial dos microrganismos degradadores de hidrocarbonetos de Petróleo.
- O 2° teste usou uma carga semelhante de solo contaminado, ainda bioestimulado, porém com a adição do material estruturante.

As massas de serragem, uréia, óleo, e água, adicionados ao solo foram calculadas tendo como base trabalhos anteriores (Santos, 2007) e são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Massa dos componentes adicionados ao Tratamento.

Massa dos componentes adicionais(Kg)	
Serragem*	40
Uréia	0,8
Óleo	20
Água	53,2

A carga de solo contaminado, mais aditivos, adicionado ao reator, para cada teste, foi de 400kg.

No transcorrer dos dois testes as amostras de solo foram coletadas, da forma mais representativa, sendo armazenadas em câmara fria a 5°C e submetidas, posteriormente, às análises laboratoriais, tais como análise; de Óleos e Graxas (O&G) e de HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo).

O 1° teste teve duração de 7 semanas, enquanto o 2° Teste se estendeu por 14 semanas. Os resultados obtidos, frente às análises laboratoriais explicitadas anteriormente, são dispostos na seqüência, formalizando e quantificando as conclusões.

3. Resultados e Discussão

3.1. Óleos e Graxas

Os resultados das análises laboratoriais gravimétricas de óleos e graxas, cuja metodologia foi adaptada do método USEPA3550B e registrada na biblioteca do CETEM como método IT2003-001-00, são apresentados nas Figuras 2 e 3, a seguir.

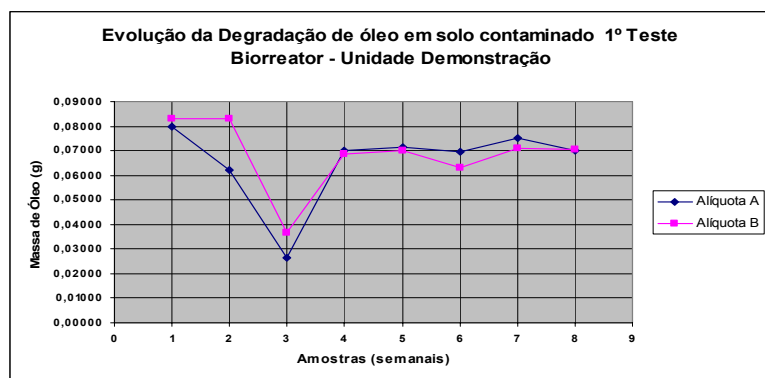


Figura 2. Gráfico de evolução da degradação do óleo utilizado como contaminante (1° teste).

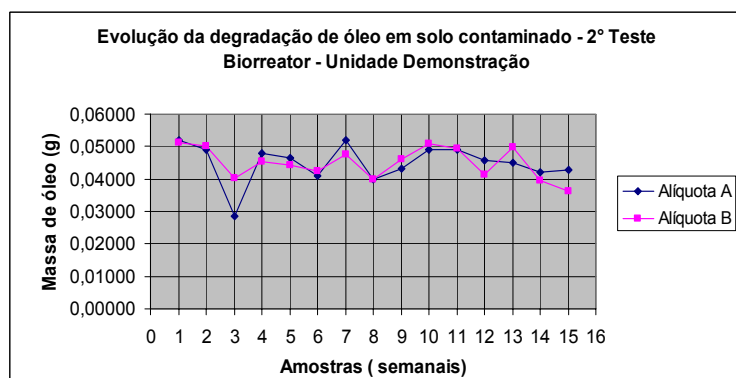


Figura 3. Gráfico de evolução da degradação do óleo utilizado como contaminante (2° teste).

As análises de O&G são feitas sobre uma alíquota de 2 g de solo, a qual é uma amostra composta a partir da coleta de incrementos em áreas diferentes do reator. Em seguida, ocorre uma etapa de extração, na qual é retirado todo o óleo presente. A diferença de massa entre as alíquotas está representada no eixo vertical dos gráficos das Figuras acima.

O eixo horizontal faz referência à evolução temporal do ensaio, onde o “símbolo t”, identifica o número de semanas em que o solo foi exposto ao tratamento.

Baseado nos gráficos e, por conseguinte, na evolução da perda de massa de óleo presente, foi calculada a percentagem de remoção dos dois testes. No primeiro obteve-se uma remoção de 14% no teor de óleos e graxas, e no segundo, utilizando a serragem como material estruturante, obteve-se uma remoção de 23%.

3.2. Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP)

De modo a comprovar os resultados obtidos pela análise de óleos e graxas foi efetuada a verificação da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), em relação ao tempo de exposição do solo ao tratamento. Foi, então, executada a análise de HTP, seguindo a metodologia USEPA8015B (USEPA, 1996). Para tal foram enviadas amostras de solo para o CENPES (Centro de pesquisas da Petrobrás), as quais foram coletadas semanalmente.

Os cromatogramas referentes às amostras iniciais e finais dos dois testes são apresentados nas Figuras 4, 5, 6, 7, e 8:

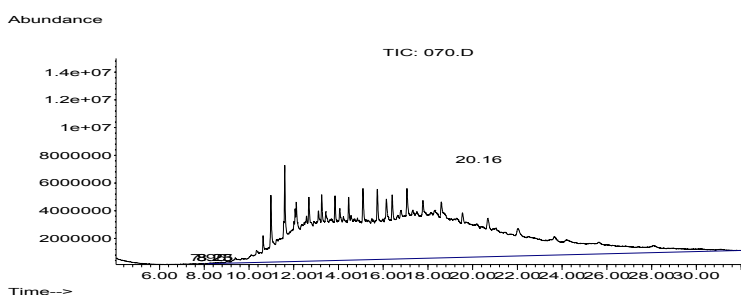


Figura 4. Cromatograma, 1° Teste Biorreator, T=0 semanas.

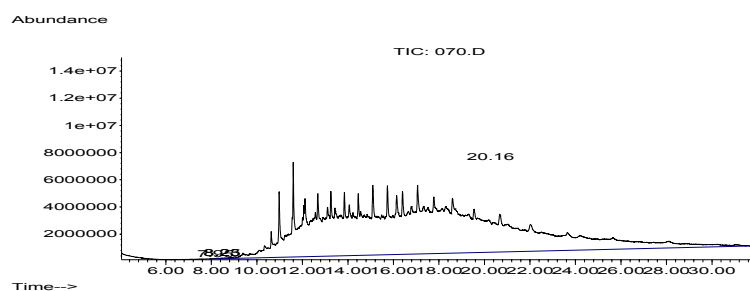


Figura 5. Cromatograma, 1° Teste Biorreator, T=7 semanas.

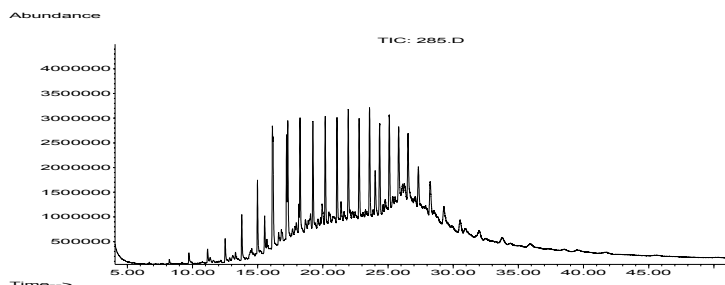


Figura 6. Cromatograma, 2° Teste Biorreator, T=0 semanas.

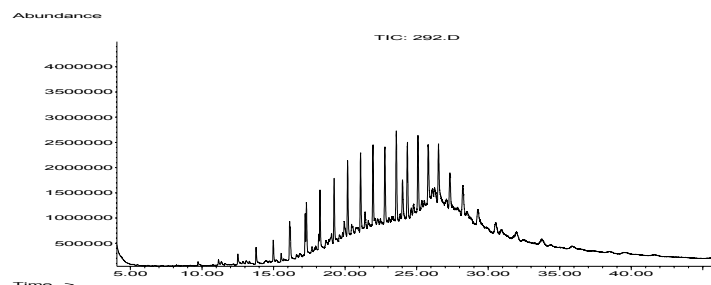


Figura 7. Cromatograma, 2° Teste Biorreator, T=7 semanas.

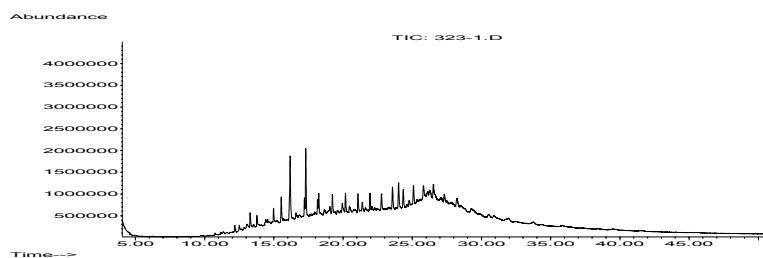


Figura 8. Cromatograma, 2° Teste Biorreator, T=14 semanas.

Analisando o comportamento dos picos presentes nos cromatogramas, pode ser visto que as porcentagens de remoção de HTP ficaram em torno de 15% em 7 semanas para o 1° teste, enquanto que para o segundo, em 35% após 7 semanas e 51% após 14 semanas.

3.3. Discussão

O objetivo, de quem visa a descontaminação de uma carga de solo pelo contaminante, óleo cru, e, por conseguinte dos resultados das análises descritas acima, é que a massa do mesmo presente no solo, em evolução com as semanas de tratamento, diminua, demonstrando a efetiva descontaminação, pela ação dos microrganismos.

No trabalho proposto, os resultados percentuais de degradação de óleo, para cada análise feita, foram extraídos dos gráficos. Nas Figuras 2 e 3, referentes às análises de óleos e graxas, os resultados basearam-se nas médias das massas de óleo de cada alíquota, enquanto que nas Figuras 4, 5, 6, 7 e 8, os mesmos tiveram destaque pela análise dos picos.

Analisando-se os resultados obtidos no 1° Teste, sem material estruturante, verificou-se uma redução no teor de Óleos e Graxas em torno de 14%, e de 15% de HTP depois de 7 semanas. Quanto aos resultados do 2° teste, com a adição da serragem, obteve-se uma redução de 23% para o teor de óleos e graxas, e de 35% de HTP após 7 semanas. Para essa mesma condição, após, obteve-se 5% de remoção de HTP. Enfatiza-se ainda que os resultados do primeiro teste, além, de menores que os do segundo, foram classificados como imprecisos, já que a má homogeneização, parâmetro importante no tratamento de cargas sólidas, foi observada devido a aglomeração do solo. Esse problema foi, então, significativamente minimizado com a adição da serragem (2° teste).

4. Conclusão

A comparação dos resultados obtidos para ambos os testes, nos permite chegar à algumas conclusões quanto aos benefícios do emprego de um tratamento de biorremediação usando bioestimulação e adição de serragem como material estruturante para aumentar a degradação dos poluentes.

- A adição de material estruturante (serragem) na proporção de 10% (p/p), foi significativamente positiva para aumentar a degradação e compostos orgânicos do petróleo, em especial, naqueles das cadeias de compostos c15 a c20.

- A adição da serragem acarretou num aumento de cerca de 2 vezes a remoção percentual do óleo após 7 semanas de ensaio.
- O aumento da velocidade de degradação obtido com a adição de serragem, foi 1,65 vezes superior em relação à condição em que não se utilizou o material estruturante.

Seção de Agradecimentos

Agradeço ao CETEM, à EQ/UFRJ, ao CENPES, ao CNPQ, aos orientadores M.Sc Andréa Rizzo e M.Sc Ronaldo dos Santos, aos técnicos, Jorge Luiz da Cruz, Pedro Félix e Gisele Giseé, e o Estagiário Felipe Bernardes.

Referências Bibliográficas

- BAYARDINO, R.A. (2004) Petrobras e o desafio da sustentabilidade ambiental. Monografia de Bacharelado apresentada ao instituto de economia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em <http://www.ie.ufrj.br/gema/>. Acesso em: maio 2007.
- BENTO F.M.; CAMARGO F.A.O.; OKEKE B.C.; FRANKENBERGER W.T. (2005). Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. *Bioresourche Technology*, 76, 1049-1055.
- BRITO, N.N.; ZAMORA, P.P.; NETO, A.L.O.; DE BATTISTI, A.; PATERNIANI, J.E.S.; PELEGRINI, R.T. (2004). Biorremediação e Controle Ambiental. IV Fórum de Estudos Contábeis, Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, SP. Disponível em: www.ceset.unicamp.br/lte/artigos/4fec02_2004. Pesquisado em: maio 2007.
- D'ANNIBALE, A.; ROSETTO, F.; LEONARDI, V.; FEDERICI, F.; PETRUCCIOLI M. (2006). Role of Autochthonous Filamentous Fungi in Bioremediation of a Soil Historically Contaminated with Aromatic Hydrocarbons. *Applied and Environmental Microbiology*, (72), 1: 28–36.
- MARTINS, A.; DINARDI, A.L.; FORMAGI, V.M.; LOPES, T.A.; BARROS, R.M.; CONEGLIAN, C.M.R.; BRITO, N.N.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. (2003) Biorremediação. III Fórum de Estudos Contábeis, Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, SP. Disponível em: www.ceset.unicamp.br/lte/artigos/3fec2401 Pesquisado em 16/08/2006 as 11:46.
- MEYSAMI, P. e BAHERI, H. (2003). Pre-screening of fungi and bulking agents for contaminated soil bioremediation. *Advances in Environmental Research*, 7:881-887.
- MOLINA-BARAHONA, L.; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R.; HERNÁNDEZ-VELASCO, M.; VEGA-JARQUÍN, C.; ZAPATA-PÉREZ, O.; MENDOZA-CANTÚ, A.; ALBORES, A. (2004). Diesel removal from contaminated soils by biostimulation and supplementation with crop residues. *Applied Soil Ecology*, 27: 165–175.
- RICHARD, J.Y., VOGEL, T.M., (1999). Characterization of a soil bacterial consortium capable of degrading diesel fuel. *Int. Biodet. Biod*, 44, 93–100.
- SANTOS, R. M. (2007). Avaliação da adição do pó da casca de coco verde, como material estruturante, na biorremediação de solo contaminado por petróleo. Tese de mestrado, EQ/UFRJ, 144p.
- SEKLEMOVA, E., PAVLOVA, A., KOVACHEVA, K., (2001). Biostimulation based bioremediation of diesel fuel: field demonstration. *Biodegradation*, 12, 311–316.
- USEPA 3550B (1996.) Ultrasonic Extraction. EPA, Revision 2, 14p.
- USEPA 8015B (1996). Nonhalogenated Organics Using GC/FID. EPA, Revision 2, 28p.