

# **Influência da Configuração do Sistema de Homogeneização no Desempenho de um Processo *ex-situ* de Biorremediação de Solos**

**Felipe Bernardes Duarte Silva**

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

**Ronaldo Santos**

Orientador, Eng. Químico, M. Sc.

**Andréa Rizzo**

Co-orientadora, Eng. Química, M. Sc.

## **Resumo**

Um processo de biorremediação de solos pode ser conduzido tanto *in-situ*, quanto *ex-situ*. No segundo caso, a degradação dos poluentes ocorre, necessariamente, em um biorreator, que deve ter todos os seus parâmetros operacionais otimizados, a fim de reduzir os custos e aumentar a eficiência do processo. Neste trabalho foram testados três diferentes impelidores em um sistema de homogeneização de protótipos de biorreatores, buscando aumentar a eficiência de remoção de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) de um solo artificialmente contaminado. Os resultados ao final de 42 dias mostram o benefício do uso do sistema com hastes mais espaçadas e longas, fato que é evidenciado pelos diferentes percentuais de remoção de TPH obtidos, correspondendo a 13,86% para o impelidor 1, de 9,09% para o impelidor 2 e 13,18% para o impelidor 3.

## **1. Introdução**

A variedade de poluentes orgânicos gerados pelo constante aumento da atividade industrial é uma das causas diretas dos problemas relacionados ao meio ambiente e à saúde (SPAIN et al., 2000; PAUL et al., 2005). O petróleo e seus derivados são exemplos de compostos químicos amplamente utilizados na sociedade moderna. Com a massiva quantidade de combustível necessária para mover automóveis e gerar energia, o número de vezes que um barril de petróleo é armazenado, transportado, ou transferido, torna a possibilidade de contaminação quase que inevitável. Como o petróleo contém uma variedade de compostos químicos tais como; benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, naftaleno, dentre muito outros, esta contaminação pode ser perigosa para a saúde de plantas, animais e humanos (SARKAR et al., 2005).

Em geral, a transformação química exercida por microorganismos envolve, mais comumente, a completa destruição ou a imobilização dos contaminantes. Evita, assim, a simples transferência de um compartimento ambiental para outro, como ocorre nos métodos de tratamento químico como a incineração ou a extração, nos quais muitas vezes o poluente é removido do solo, exigindo várias ações complementares para que não haja disponibilização para a atmosfera. Além disso a biorremediação é, reconhecidamente, mais barata do que muitas das melhores tecnologias de tratamento disponíveis (ULRICI, 2000). Muitos fatores influenciam, no entanto, na eficiência nos processos de biorremediação. Dentre eles citam-se a presença de microorganismos apropriados, a disponibilidade de nutrientes, a temperatura e o pH. A consideração e a correta otimização

desses fatores é fundamental para o sucesso da implementação de sistemas de biorremediação (COLLINA et al., 2004).

O termo biorremediação engloba uma série de tecnologias e técnicas distintas para tratamento não só de solos, mas também de águas contaminadas e outros resíduos, que podem ser classificadas em processos de tratamento *in-situ* ou *ex-situ*. Os processos de tratamento *in-situ* são baseados no estímulo à biodegradação natural de contaminantes na sub-superfície do solo, sem a escavação de sua camada superficial, através da adição de nutrientes (principalmente nitrogênio, fósforo e potássio), oxigênio e, em alguns casos, microorganismos. Por outro lado, os processos de tratamento *ex-situ* são aqueles que envolvem a remoção física do material contaminado do local e o seu encaminhamento para outro local de tratamento (BOOPATHY, 2000).

Dentre as tecnologias *ex-situ*, a utilização de biorreatores apresenta maior aplicabilidade no tratamento de solos contaminados de natureza argilosa, permitindo o monitoramento contínuo do processo, um melhor controle das condições operacionais (pH, temperatura, umidade, etc.), maior facilidade para incorporação de aditivos e, na maioria dos casos, a redução do tempo de remediação (RAIMUNDO E RIZZO, 2002). Além desses fatores que fortalecem a utilização de biorreatores chama-se, ainda, atenção para o fato de que o movimento restrito dos microorganismos no solo, em muito afeta a biodegradação dos contaminantes, uma vez que da mesma forma limita o seu acesso aos nutrientes e aos próprios contaminantes a serem degradados (PROVIDENTI et al., 1993). Em um processo que empregue biorreator essa limitação pode ser contornada, por meio da instalação de um sistema de homogeneização / mistura mais eficiente.

Para este trabalho foram construídos dois protótipos de biorreator, nos moldes de um já existente, propostos pela equipe do projeto, os quais foram confeccionados pela equipe da oficina do CETEM (RAIMUNDO E RIZZO, 2002). Em cada um dos protótipos foi utilizada uma configuração de sistema de homogeneização diferente. A diferença fundamental consistiu no formato dos impelidores, que foram fixados ao eixo central do reator. O processo foi conduzido pelo período de 42 dias, simultaneamente, fixando-se as mesmas condições de umidade, grau de contaminação e aeração. Não foi adicionado material estruturante, tampouco biosurfatante ao sistema. Os resultados foram avaliados em termos do percentual de remoção de TPH, e da alteração da concentração da população microbiana presente no solo, no início e ao final do processo de remediação.

## **2. Objetivo**

O trabalho teve como objetivo principal comparar o desempenho de três diferentes configurações de impelidores utilizados em protótipos de biorreatores, buscando aumentar a eficiência de remoção de hidrocarbonetos totais de um solo contaminado.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Solo

Foi utilizada uma amostra de solo arenoso não contaminado, fornecida pelo CENPES/PETROBRÁS. A amostra foi seca à temperatura ambiente, classificada em peneira com abertura de 2,00 mm, sendo em seguida homogeneizada. Ato contínuo foi contaminada com quantidade pré-calculada de óleo cru pesado, para uma contaminação de 5%p/p. Nessa etapa o solo foi colocado em bandejas e procedeu-se a adição do óleo. A amostra passou por nova etapa de homogeneização em pilhas triangulares. A Figura 1 mostra as etapas de preparação da amostra.

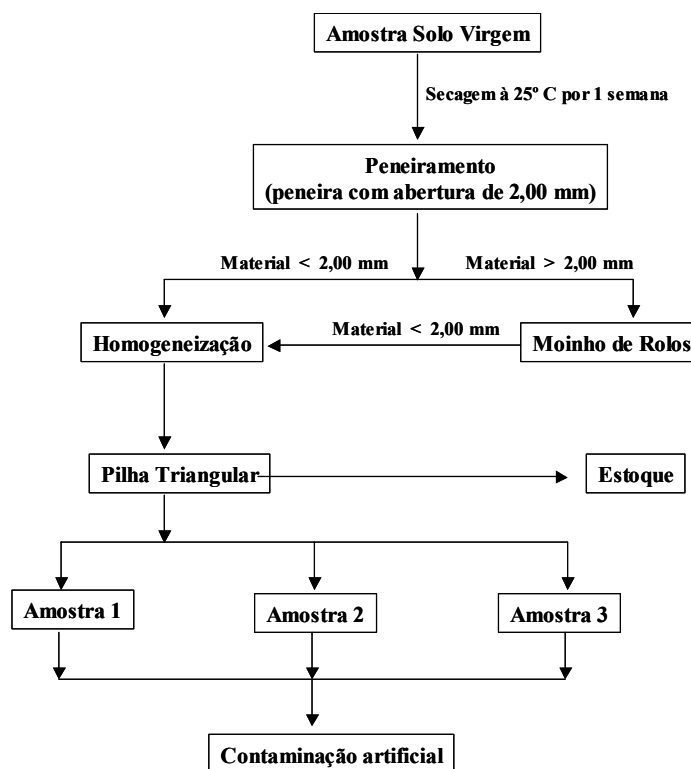


Figura 1. Etapas do processamento da amostra de solo utilizada no estudo

Uma caracterização expedita do solo foi realizada em conjunto pelas equipes do CETEM e do CENPES/Petrobrás, mostrando um pH 6,35, um teor de matéria orgânica equivalente a 1,73 g/kg, enquanto que a capacidade de campo corresponde 28%.

#### 3.2. Características Gerais dos Protótipos

Os três protótipos apresentam volume útil na faixa de 18 a 25 litros. Foram confeccionados em acrílico, sendo dotados de tampa provida de tubulação para alimentação de ar e nutrientes, apresentado fundo com seção circular. Apresentam, ainda, um eixo de motor acoplado para prover rotação ao eixo central, fabricado em aço 1020, dotado de controle de velocidade de rotação (RAIMUNDO & RIZZO, 2002).

Foram desenvolvidos três modelos de impelidores. No modelo 1, o impelidor tem o formato de um “pente” com “dentes” mais curtos e espaçados. Os modelos 2 e 3 apresentam o mesmo formato de “pente”, com menor

espaçamento entre os dentes e comprimento diferenciado (impelidor 3 mais longo), conforme ilustram as Figuras 2, 3 e 4 a seguir:



Figura 2. Modelo de impelidor 1.



Figura 3. Modelo de impelidor 2.



Figura 4. Modelo de impelidor 3.

### 3.3. Procedimento Experimental

Todos os biorreatores foram alimentados com uma massa de solo correspondente a um percentual de ocupação de 40%v/v, que foi determinada como sendo a carga máxima aplicável. As condições operacionais empregadas foram: teor de umidade inicial correspondente a 50% da capacidade de campo do solo; correção do teor de nitrogênio, através da adição de  $\text{NaNO}_3$ ; homogeneização intermitente em ciclos de 15 minutos, duas vezes ao dia, 5 dias por semana, com velocidade de 4 rpm e aeração aplicada por 1 hora/dia a uma taxa de 20 l/min.

### 3.4. Monitoramento dos Testes

#### 3.4.1. Vazão de Ar

O interior dos biorreatores foi aerado por 1 hora, diariamente, na vazão de 20L/min. A vazão foi monitorada, através da leitura direta em medidor de vazão (marca OMEL, modelo LAMBDA nº51975G) com capacidade de 4 a 45 l/min.

#### 3.4.2. Umidade

A cada semana foi retirada uma amostra de solo dos reatores (amostra composta de diversos pontos do interior dos reatores) para acompanhamento do teor de umidade, através de método gravimétrico (determinação de peso constante).

### 3.4.3. Teor de Óleos e Graxas

O monitoramento da concentração de óleos e graxas (OG) também foi realizado semanalmente. Foi usado o método gravimétrico de quantificação de OG, que é baseado na extração das amostras de solo com solvente adequado (n-hexano), de acordo com a metodologia USEPA 3550 (1996) e concentração do extrato até secura.

### 3.4.4. Concentração de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)

O monitoramento da concentração de TPH foi realizado por cromatografia gasosa. As amostras retiradas dos biorreatores foram secas em estufa, a 60°C por 16 horas, maceradas, homogeneizadas e encaminhadas para análise de TPH no laboratório da PETROBRÁS/CENPES/PEDS/BTA (método USEPA 8015B).

### 3.4.5. Quantificação de Microorganismos Heterotróficos Totais

A quantificação da população microbiana heterotrófica total foi feita conforme metodologia utilizada por URURAHY, 1998. A partir do plaqueamento, em meio orgânico sólido, pela técnica de *pour plate*, fez-se a incubação das placas, por 48 horas a 30°C, procedendo-se à contagem do número de unidades formadoras de colônias (resultados expressos em UFC/g<sub>solo</sub>).

### 3.4.6. Quantificação de Microorganismos Degradadores de Óleo

A quantificação da população degradadora de hidrocarbonetos presente no solo foi realizada utilizando o Método do Número Mais Provável (NMP) (URURAHY, 1998).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Remoção de Óleos e Graxas (OG)

Os resultados das análises de OG nas amostras dos biorreatores 1, 2 e 3 serviram como base para avaliar o desempenho dos impelidores do processo de biorremediação. Ao final de 42 dias de estudo os resultados indicaram um percentual de remoção, em termos de OG, de 10,07% para o impelidor 1, de 8,58% para o impelidor 2 e de 10,09% para o impelidor 3.

### 4.2. Remoção de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)

A análise do teor de TPH foi realizada no início do teste e ao final dos 42 dias de processo, tendo sido verificados os teores de TPH, conforme apresentados na Tabela 1:

Tabela 1. Teores de TPH antes e após o ensaio de biorremediação.

Biorreator	Tempo (dias)	TPH (µg/g)
BIORREATOR 1	0	21657,7
	42	18656,9
BIORREATOR 2	0	20646,5
	42	18777,2
BIORREATOR 3	0	21757,8
	42	18889,1

O cálculo efetuado com base nos teores de TPH indicou um percentual de cerca de 14% para o impelidor 1, de cerca de 9% para o impelidor 2 e de cerca de 13% para o impelidor 3.

#### 4.3. Quantificação de Microorganismos Heterotróficos Totais e Degradadores de Óleo

Foi realizada, semanalmente, em cada biorreator, a contagem de microorganismos heterotróficos totais e de microorganismos degradadores de óleo. Os resultados são apresentados nas figuras 5, 6 e 7 :

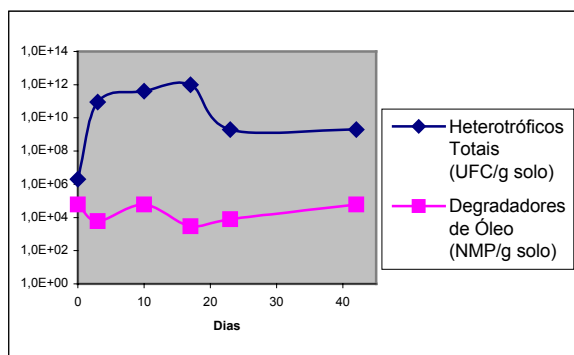


Figura 5. Quantificação de microorganismos durante o processo no Biorreator 1

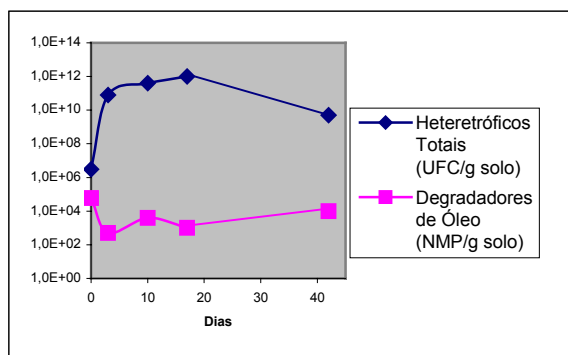


Figura 6. Quantificação de microorganismos durante o processo no Biorreator 2

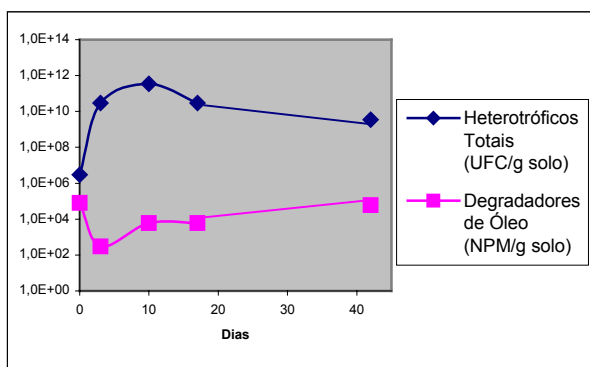


Figura 7. Quantificação de microorganismos durante o processo no Biorreator 3

Os resultados de remoção de OG e TPH apresentaram convergência no emprego de impelidores que premiam o uso de espaçamento maior entre os dentes (caso do modelo 1), bem como o de uso de dentes mais longos (caso do modelo 3). Os percentuais de remoção obtidos nesse estudo podem ser considerados pequenos, se comparados a estudos feitos em outras oportunidades (RAIMUNDO & RIZZO, 2004), quando o percentual de remoção atingiu a ordem de 60%, em termos de remoção de TPH. Cabe ressaltar, entretanto, que esse nível de remoção foi alcançado com a adição de biossurfactantes, fato que não ocorreu nesse estudo. Além disso, todos os testes desse estudo dispensaram a adição de material estruturante, o que certamente contribuiria para o aumento do nível de remoção de TPH (SILVA NETO et al., 2005), tal como ocorreu durante o estudo anterior.

A quantificação de microorganismos heterotróficos totais apontou, em todos os biorreatores, para um aumento da população num primeiro instante (ao fim de 5 dias), da ordem de grandeza 10<sup>6</sup>UFC/g solo, para um valor da ordem de 10<sup>10</sup>UFC/g solo. Em seguida verificou-se redução da mesma, para uma faixa de 10<sup>9</sup>UFC/g solo ao

final do teste. Por outro lado, a quantificação dos microorganismos degradadores de petróleo passou por uma redução da população microbiana ao início (primeiros 5 dias), da faixa de  $10^4$  NPM/g solo para  $10^2$  NPM/g solo. A partir do 5º dia identifica-se uma recuperação do seu crescimento, chegando ao patamar inicial de  $10^4$  NPM/g solo no final do teste.

Entendemos que a baixa população de microorganismos degradadores de óleo ( $10^4$  ufc/g de solo) pode explicar o baixo teor de remoção alcançado, visto que esta população é a principal responsável pelo processo de biorremediação.

Atribuímos que, além dessa baixa população, tenha havido uma inibição inicial ao crescimento dos microorganismos, em função do exíguo tempo decorrido entre a contaminação e o início do ensaio. A biota existente sofreu um significativo impacto por ocasião da contaminação, explicando assim a queda da população nos primeiros dias de teste. Nota-se, entretanto, que ao final do 15º dia do teste, esta população apresenta crescimento contínuo, o que indica que se processo fosse prolongado além de 42 dias, o percentual de remoção alcançado também seria maior.

## **5. Conclusão**

Em termos de homogeneização utilizada no Biorreator 1 apresentou o melhor desempenho, alcançando 13,86% de remoção de TPH. A configuração utilizada no Biorreator 3 também alcançou resultado próximo a este valor com 13,18% de taxa de remoção.

Esses valores nos indicam que os modelos de impelidor 1 e 3, proporcionam uma melhor incorporação das substâncias necessárias ao metabolismo microbológico, acelerando assim o processo de biodegradação. Esse resultado sugere que a associação dos modelos 1 e 3, combinando o formato de “dentes” mais longos com maior espaçamento entre si, apresente desempenho melhor que o encontrado neste estudo.

Apesar do valor encontrado poder ser considerado pouco significativo quando comparado a outros estudos já realizados anteriormente, ficou comprovada a vantagem da utilização de biorreatores como alternativa para um processo de remediação, já que o teor de remoção alcançado foi duas vezes maior que o detectado em um estudo do processo de atenuação natural realizado pela CPMA/CETEM, que apresentou 7% de remoção de TPH em igual período de tempo.

O período de 42 dias de duração do teste, utilizado em outros estudos onde o solo utilizado era contaminado há algum tempo, foi insuficiente para a recuperação da biota existente no solo, que sofreu o impacto da contaminação realizada artificialmente poucos dias antes do início do processo.

Outros testes estão sendo iniciados para avaliação de outras duas configurações de sistemas de homogeneização, onde também estão sendo variados os tipos de impelidores utilizados no eixo central do protótipo de biorreator.

## 6. Agradecimentos

Agradeço aos orientadores Ronaldo Santos e Andréa Rizzo, ao técnico Jorge Luis, a todos os funcionários da Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais e da Oficina que colaboraram para a elaboração deste trabalho, ao CENPES e ao PBIC/CETEM/MCT pelo apoio financeiro.

## 7. Referências Bibliográficas

- BOOPATHY, R. Factors Limiting Bioremediation Technologies. **Bioresource Technology**, v.74, p. 63-67, 2000
- COLLINA, E.; BESTETTI, G.; DI GENARO, P.; FRANZETTI, A.; GUGLIERSI, F.; LASAGNI, M.; PITEA, D. Naphthalene biodegradation kinetics in an aerobic slurry-phase bioreactor. **Environment International**, 2004
- PAUL, D.; PANDEY, G. PANDEY, J., JAIN, R. K., Accessing microbial diversity for bioremediation and environmental restoration. **TRENDS in Biotechnology**, v.23, p.135-142, 2005.
- PROVIDENTI, M. A.; LEE, H.; TREVORS, J.T. Selected Factors Limiting the Microbial Degradation of Recalcitrant Compounds. **Journal of Industrial Microbiology**, v.12, p.:379-395, 1993.
- RAIMUNDO, R. S.; RIZZO, A. C. L., Utilização de biorreatores no tratamento de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo. Trabalho apresentado na X JIC realizada pelo Centro de Tecnologia Mineral(CETEM).
- RAIMUNDO, R. S.; RIZZO, A. C. L., Emprego de Biorreator Não Convencional no Tratamento de Solo Contaminado por Petróleo. Trabalho apresentado na XII JIC realizada pelo Centro de Tecnologia Mineral(CETEM), 2004.
- SILVA NETO, P. F.; SANTOS R.; RIZZO, A. C. L., Estudo da Aplicação de Material Estruturante na Biorremediação de Solos Contaminados por Petróleo em Biorreator. Trabalho apresentado na XIII JIC realizada pelo Centro de Tecnologia Mineral(CETEM), 2005.
- SABATÉ, J.; VIÑAS, M.; SOLANAS, A. M.; Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.54, p.19-25, 2004
- SARKAR, D.; FERGUSON, M.; DATTA, R.; BIRNBAUM, S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. **Environmental Pollution**, v.136, p.187-195, 2005.
- SPAIN, J. C. ET AL., **Biodegradation of Nitroaromatic Compounds**, Lewis Publishers, Washington DC, 2000.
- URURAHY, A. F. P. Biodegradação de Resíduo Oleoso Proveniente de Refinaria de Petróleo. Tese DSc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 344p, 1998.
- USEPA 3550B. Ultrasonic Extraction. **EPA, Revision 2**, 14p, 1996.
- USEPA 8015B. Nonhalogenated Organics Using GC/FID. **EPA, Revision 2**, 28p, 1996.
- ULRICI, W. Contaminated soil areas, different countries and contaminants monitoring of contaminants. **Biotechnology**, v.11b, p5-42, 2000.