

Estudo da aplicação de material estruturante na biorremediação de solos contaminados por petróleo em biorreator

Pedro Félix da Silva Neto

Estagiário, Técnico Químico Industrial, CEFET-Química

Ronaldo Santos

Orientador, Eng. Químico, M. Sc.

Andréa Rizzo

Orientadora, Eng. Química, M. Sc.

Resumo

A possibilidade de ocorrência de acidentes ambientais envolvendo o petróleo e o seus derivados vem crescendo a medida que intensifica-se a atividade extrativa petrolífera no mundo. Atualmente, existem diversas técnicas para remediação de solo contaminado por poluentes orgânicos, destacando-se pelos mínimos impactos ambientais decorrentes do seu uso, a biorremediação. Neste processo a adição de nutrientes, microorganismos, material estruturante, dentre outros, acarreta um aumento na eficácia de remoção do poluente. Este trabalho teve o intuito de avaliar a aplicação do material estruturante na biorremediação de um solo contaminado por petróleo em um biorreator. Os resultados ao final de 42 dias, comprovam a eficácia do processo que foi calculada remoção de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) num mesmo período de 36,30%, enquanto que os resultados obtidos em testes realizados anteriormente, sem adição deste material, resultaram em uma redução média de 16,60 % em termos de TPH.

1. Introdução

Com o aumento da atividade industrial, problemas ligados a poluição se acentuaram, sendo que cada vez mais técnicas vem sendo utilizadas para a redução do impacto ambiental causado por eventuais acidentes. Devido a uma maior conscientização a nível mundial, uma expressiva parcelas de pesquisas está sendo direcionadas para o emprego remediação biológica nas regiões impactadas pela poluição industrial. A biorremediação pode ser definida como um processo que se baseia na utilização de populações microbianas que possuem a habilidade de modificar ou degradar compostos orgânicos transformando-os em compostos com menos toxicidade (Troquest, 2003). Entretanto algumas condições são necessárias para que ocorra uma elevada taxa de biodegradação de poluentes orgânicos em solo tais como; possibilidade de difusão de O₂, maior permeabilidade, bem como faixa adequada de temperatura e pH.

Como a maior parte do solo brasileiro é de natureza argilosa, a aplicação das técnicas de biorremediação muitas vezes esbarra em limitações físicas que são intrínsecas nas características desses solos. Destaca-se, principalmente, a difusão dificultada de oxigênio, o que tende a comprometer severamente a atividade microbiana e, conseqüentemente, a remoção dos poluentes. Durante um processo biológico de tratamento de solos é reconhecido que a adição de material estruturante de natureza orgânica, melhora algumas das

propriedades importantes a saber, diminui a densidade, aumenta a porosidade e a permeabilidade, dentre outras(Raimundo,2004).Todos estes fatores ajudam a aumentar a difusão de O₂, melhorando consideravelmente a atividade microbiana. Os materiais estruturantes que são empregados como auxiliares no processo de biorremediação de solos impactados podem ser de origem inorgânica ou orgânica. Dentre os materiais de origem inorgânica passíveis de uso como estruturantes pode-se citar argila calcinada, vermiculita, areia, perlita, cascalho, dentre outros. Já os de origem orgânica incluem materiais tais como casca de coco, casca de arroz, palha, cavaco de madeira, farelo de trigo e serragem, tem sido está última empregada no presente trabalho(Raimundo,2004).

O estudo mostrado nesse trabalho, e que foi conduzido pelo período de 42 dias, teve como objetivo principal avaliar a eficácia da adição da serragem, um solo contaminado intensamente intemperizado, como forma de otimizar o processo de biodegradação de um resíduo oleoso em um protótipo de biorreator. A concentração de material estruturante empregada (10% p/p) foi determinada com base nos resultados de ensaios anteriormente realizados em escala de bancada (dados não apresentados no presente estudo). Os resultados foram avaliados em termos de percentual de remoção dos poluentes orgânicos presentes no solo estudado, e da alteração da concentração da população microbiana presente no solo, no início e ao final do tratamento proposto.

2. Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a influência da aplicação de um material estruturante (serragem) na remoção de frações petróleo de um solo contaminado num processo de biorremediação conduzido em biorreator.

3. Materiais e Métodos

3.1. Solo empregado

Uma amostra de solo contaminado foi devidamente homogeneizada, sendo foram determinadas as suas características físico-químicas, inorgânicas e orgânicas mais relevantes, conforme mostra tabela 1.

Tabela 1: Principais características físico-químicas, inorgânicas e orgânicas do solo contaminado empregado.

Propriedade	Valor
pH	5,0
Capacidade de Campo - CC	37,04%
TPH's	26,26g/Kg
HPA's	4,37g/Kg
Óleos e Graxas	3,17%

Fonte: Extraído e adaptado de Raimundo, 2004

3.2. Descrição dos Testes

Os testes foram conduzidos em um protótipo de biorreator, cujo o esquema simplificado aparece a seguir (figura 1) no qual o solo contaminado era mantido sob agitação, através de movimento em ciclos periódicos rotacional rotacionais (4 – 5 rpm). As condições operacionais empregadas no teste foram:

- Taxa de ocupação de 50% (8 kg de material: solo + estruturante).
- Teor de umidade inicial correspondente a 50% da capacidade de campo do solo.
- pH do solo 7 (corrigido com $\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- Correção apenas do teor de fósforo de forma a manter a relação C:P igual a 100:1, através da adição de KH_2PO_4 .
- Adição de 10% p/p do material estruturante – serragem, com granulometria entre - 4# e + 325 # (- 4,76mm e + 0,045 mm, ABNT).
- Agitação intermitente em ciclos de 15 minutos, duas vezes ao dia, 5 dias por semana, com velocidade de 4 – 5 rpm. O primeiro ciclo de agitação ocorria na parte da manhã, no início de operação, e o segundo na parte da tarde, durante o período de aeração do reator.
- Aeração aplicada por 1 hora/dia a uma taxa de 20 l/min.

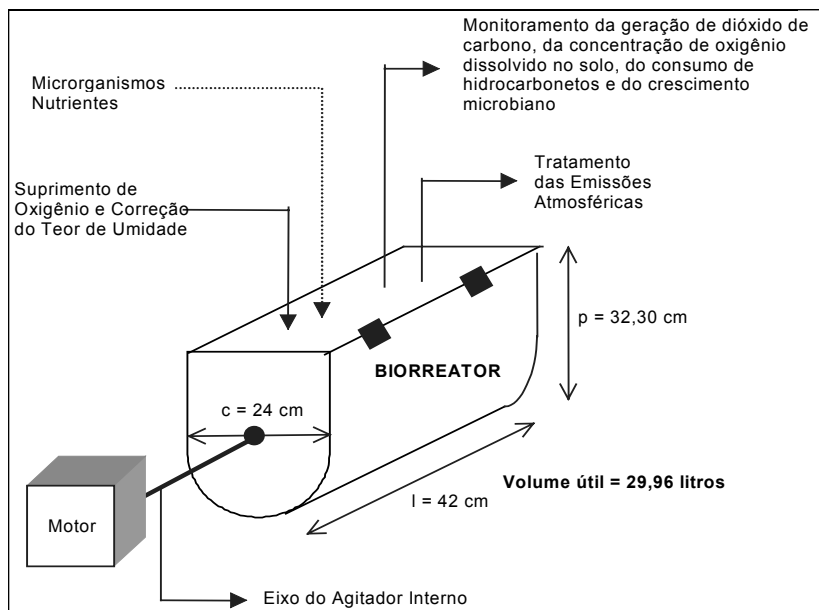


Figura 1: Esquema representativo do biorreator de fase sólida empregado nos testes de biodegradação.

3.3. Monitoramento dos Testes

3.3.1. Monitoramento da Vazão de Ar

A vazão de ar alimentada ao reator através de sistema de distribuição específico foi monitorada pela da leitura direta em medidor de vazão da marca OMEL, modelo LAMBDA No. 51975G com capacidade de 4 a 45 l/min. A taxa de aeração aplicada para todos os testes foi de 20 l/min.

3.3.2. Consumo Energético

Com exceção dos finais de semana e feriados, quando o sistema de agitação do reator não era acionado foi realizado o monitoramento do consumo energético, expresso em termos de kWh, através de leitura direta em medidor da Marca INEPAR, modelo D.58J. O consumo energético durante a realização do teste foi de aproximadamente 0,15 kWh/dia.

3.3.3. Umidade

Semanalmente foram retiradas amostras de solo do reator (amostra composta de diversos pontos do interior do reator) para acompanhamento do teor de umidade, através de método gravimétrico (secagem em estufa a 60°C/16 h). Caso fosse detectada redução no valor de umidade, procedia-se a reposição de água de forma a recompor o teor de umidade inicial, qual seja; equivalente a 50% da capacidade de campo do solo.

3.4 Determinações Quantitativas Realizadas

3.4.1. Teor de Óleos e Graxas

O monitoramento da concentração de óleos e graxas (OG), da mesma forma, foi realizado semanalmente. Amostras preliminares do solo contaminado eram coletadas, homogêneas, secas em estufa a 60°C por 16 horas, maceradas e encaminhadas para análise de OG no laboratório do CENPES/PDEDS/BTA, analisadas, também, no laboratório 2 da CPMA/CETEM. Ambos os laboratórios empregaram o método gravimétrico de quantificação de OG baseado na extração das amostras de solo com solvente adequado (n-hexano no CETEM e diclorometano no CENPES) e posterior concentração do extrato até *secura*.

3.4.2. Concentração de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)

O monitoramento da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) foi realizado semanalmente. Amostras do solo contaminado foram removidas do interior do reator, secas em estufa a 60°C por 16 horas, maceradas, homogeneizadas e encaminhadas para análise de TPH no laboratório da PETROBRAS/CENPES/PDEDS/BTA. A metodologia de quantificação de TPH adotada foi baseada no método USEPA 8015B, empregando a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/FID).

3.4.3. Quantificação de Microorganismos Heterotróficos Totais

A quantificação da população microbiana heterotrófica total foi feita a partir do plaqueamento, em meio orgânico sólido, pela técnica de *pour plate*. Após a incubação das placas, por 48 horas a 30°C, fez-se a contagem do número de unidades formadoras de colônias (resultados expressos em UFC/g_{solo}).

4. Resultados e Discussão

4.1. Remoção de Óleos e Graxas (OG)

A realização de análises de OG nas amostras com e sem material estruturante objetivou verificar a interferência dos compostos naturalmente presentes no estruturante, sendo passíveis de serem extraídos com o n-hexano, no resultado final da análise. O acompanhamento do teor de óleos e graxas (OG) ao longo do teste realizado no biorreator é apresentado na Figura 2.

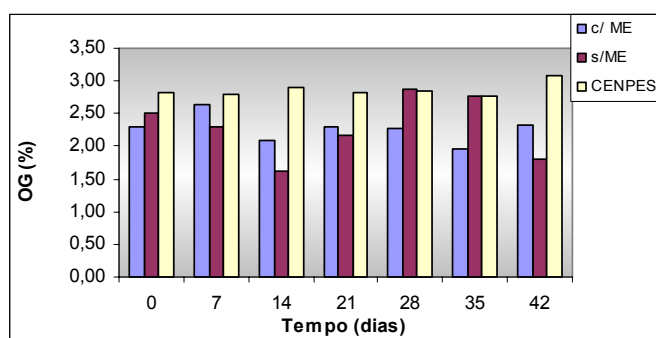


Figura 2. Acompanhamento do teor de óleos e graxas (OG) ao longo do teste realizado no biorreator.

c/ME – amostra com material estruturante, s/ME – amostra sem material estruturante

Os resultados obtidos para as amostras contendo material estruturante mostrou que as remoções percentuais do teor de óleos e graxas ao final do processo de tratamento biológico (42 dias) apresentaram valores negativos, tanto para as amostras encaminhadas para o CENPES, quanto para aquelas analisadas no CETEM (-9% e -2%, respectivamente). Entretanto, considerando-se os resultados das amostras sem a adição de material estruturante, foi calculada, após 42 dias de teste, uma remoção total de 28% em relação ao teor inicial de óleos e graxas no solo contaminado. Os resultados obtidos indicam que compostos naturalmente presentes no material estruturante, e passíveis de serem extraídos com o n-hexano interferem negativamente a determinação gravimétrica de óleos e graxas, sendo necessária, pois, a remoção do estruturante para que se possa obter resultado real do teor de óleo contaminante expresso como OG. Comparando-os resultados de remoção de OG obtido nesse teste, após a remoção de material estruturante (28%), com os resultados obtidos em testes anteriores observa-se que a adição da serragem foi responsável pelo significativo aumento na remoção de óleos e graxas após 42 dias de teste.

4.2. Remoção de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) usando material estruturante

Na Figura 3 é apresentada a curva de decaimento da concentração de TPH no solo ao longo do teste realizado no protótipo de biorreator.

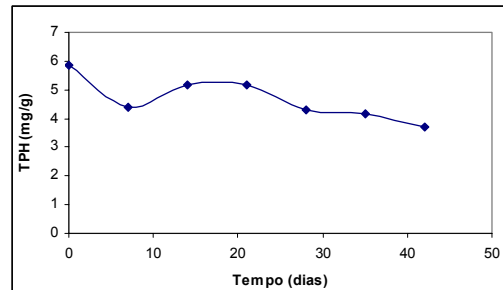


Figura 3. Acompanhamento da concentração de TPH (mg/g) ao longo do teste de biorremediação (10%p/p de material estruturante)

É possível verificar que, houve uma pequena queda na concentração de TPH no solo até o 7º dia, seguida de ligeiro aumento entre o 14º e 21º dias de teste e, finalmente nova queda até o 42º dia de ensaio, resultando na remoção global de 36,30% do TPH inicial. O resultado obtido, em termos de remoção de TPH ao final desse teste, 36,30%, demonstra um aumento superior a 2 vezes da eficiência do óleo contaminante quando comparado aos resultados obtidos em testes realizados anteriormente no biorreator, que resultaram em uma redução média de 16,60 % do teor de TPH. Esse aumento vem a comprovar a eficácia da adição do material estruturante e a sua importância como auxiliar no processo de biorremediação principalmente quando se trata de um solo contaminado que já passou por um acentuado processo de intemperização.

4.3. Quantificação de Microorganismos Heterotróficos Totais

A Figura 4 apresenta os resultados das contagens de microrganismos heterotróficos totais e de microrganismos degradadores de óleo cru realizadas para as amostras retiradas do reator, semanalmente, ao longo dos 42 dias do teste.

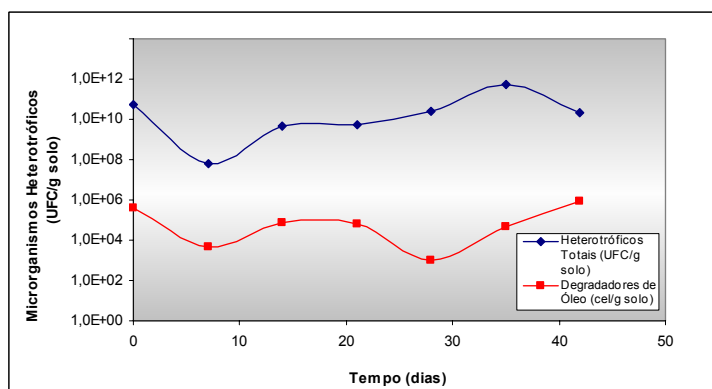


Figura 4. Acompanhamento da concentração dos microrganismos heterotróficos totais no solo durante o teste de biodegradação realizados no biorreator.

Observa-se que tanto para os microrganismos heterotróficos totais quanto para os microrganismos degradadores de óleo cru não ocorreu uma alteração significativa nas suas respectivas populações durante o estudo.

5. Conclusão

Com os resultados adquiridos podemos afirmar que a utilização de material estruturante (serragem) promove um desempenho extremamente satisfatória, já que ao final do teste obteve-se um aumento de cerca de 2 vezes na eficiência de remoção do poluente em relação a testes realizados anteriormente em biorreatores sem material estruturante causando a refratariedade dos compostos presentes (eventualmente hidrocarbonetos poliaromáticos). O material estruturante não resultou num aumento da população de microrganismos envolvidos no processo de degradação do óleo, mas sim uma interferência positiva nas características críticas do solo (como permeabilidade, porosidade, densidade, etc) refletindo diretamente nas taxas de biodegradação.

6. Agradecimentos

Agradeço aos orientadores Ronaldo Santos, Andréa Rizzo, aos colegas de laboratório e da área de manutenção pelo suporte dado para realização desse trabalho da JIC XIII; ao PBIC/CETEM pelo suporte financeiro e ao CENPES pela a análise de TPH.

7. Referências Bibliográficas

RAIMUNDO, R. S., MACEDO, R. C. e RIZZO, A. C. L., Tratamento de solo contaminado por petróleo empregando material estruturante. Trabalho apresentado no 44º Congresso Brasileiro de Química realizado pela Associação Brasileira de Química (ABQ), de 20 a 24 de Setembro de 2004, Fortaleza, Ceará, 2004.

RAIMUNDO, R. S. e RIZZO, A. C. L., Estudo do emprego de biorreator no tratamento de solo contaminado por petróleo. Trabalho apresentado na XII JIC, julho de 2004, realizado pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

TROQUEST, J.; LARROCHE, C.; DUSSAP, C.G (2003) "Evidence for the occurrence of an oxygen limitation during soil bioremediation by solid-state fermentation" *Biochemical Engineering Journal*, 13, 103-112.