

UTILIZAÇÃO DE BIORREADORES NO TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Renata S. Raimundo

Bolsista de Inic. Científica, Química Bacharel, UFF

Andréa C. de Lima Rizzo

Orientadora, Eng^o. Química, M. Sc.

RESUMO

Neste trabalho, foram realizados ensaios de biodegradação com o solo contaminado de Guararema em três sistemas distintos: estático (kitasatos), biorreator de fase semi-sólida (ou biorreator de lama) e biorreator de fase sólida. Neste último sistema, foi utilizado um protótipo de biorreator do tipo tambor

fixo proposto pela equipe do projeto. Tais ensaios visaram avaliar e comparar as eficiências de biodegradação dos contaminantes nesses três sistemas, assim como otimizar as variáveis do processo utilizando o protótipo de biorreator de fase sólida proposto e empregado.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as atividades industriais, uma das que mais ameaçam o meio ambiente é a atividade petrolífera. Em toda a sua cadeia produtiva há a possibilidade de contaminação do ar, das águas e dos solos por uma gama de compostos altamente poluentes. Freqüentes ocorrências de derramamentos em solos brasileiros vêm motivando a realização de pesquisas na área de biorremediação de solos (Soriano, 2000).

A biorremediação pode ser definida como um conjunto de tecnologias que se baseia em processos microbiológicos para converter poluentes ambientais em produtos não tóxicos tais como dióxido de carbono, água e sais inorgânicos simples (Bernoth et al, 2000). Algumas destas tecnologias de tratamento são aplicadas *in-situ*, isto é, no próprio local onde ocorreu a contaminação (impacto), onde os solos contaminados não são removidos ou

as águas subterrâneas contaminadas não são bombeadas para o tratamento na superfície. Outras tecnologias requerem a remoção do material contaminado de sua origem para um local adequado, sendo tratado posteriormente. Estas tecnologias são denominadas *ex-situ* (Alexander (1999) *apud* Trindade (2002)).

Dentre as tecnologias aplicadas na biorremediação *in-situ* de solos contaminados, destacam-se: "Bioventing", que consiste na introdução de ar na zona insaturada do solo, a fim de estimular o processo microbiano aeróbico de degradação; "Biosparging", que objetiva estimular a degradação de compostos voláteis, transferindo estes da zona saturada para a zona insaturada, pela injeção de ar enriquecido com O_2 ; e fitorremediação, que envolve a utilização de plantas superiores, diretamente ou indiretamente, removendo ou degradando os poluentes orgânicos (Alexander, 1999). Estas técnicas têm a vantagem de possuir um baixo custo relativo, entretanto há uma grande dificuldade de aplicá-las na recuperação de solos impactados por petróleo e/ou derivados quando estes apresentam características argilosas, bastante comuns no Brasil, devido a fortes interações entre a matriz do solo e os contaminantes e a dificuldade de absorção do ar.

Já a aplicação de tecnologias de tratamento *ex-situ* como "Landfarming", onde os resíduos são dispostos em células de tratamento de grandes dimensões e misturados à camada superficial do solo (maior atividade microbiana) com adição de nutrientes e microorganismos, e revolvimento freqüente; bem como a aplicação de biorreatores, tornaram-se alternativas de maior aplicabilidade no tratamento de solos contaminados de natureza argilosa. Entretanto, a técnica de "Landfarming", que tem como variantes a "Compostagem" e a "Biopilha", muitas vezes torna-se inviável devido a limitações geológicas da área contaminada, dificuldades operacionais e fortes influências climáticas, dentre outros.

Assim, o emprego de biorreatores torna-se uma alternativa ainda mais atrativa e promissora, quando comparada com as limitações sob o ponto de vista técnico e/ou econômico das demais técnicas já citadas. Além disso, os biorreatores são sistemas completamente fechados que permitem o controle de emissões, e apresentam vantagens, tais como: monitoramento efetivo do processo, maior controle das variáveis do processo (valor de pH, temperatura, umidade, etc.), melhor incorporação de aditivos, redução do tempo de processo, etc. (Alef & Nannipieri, 1995).

1.2. Fundamentos Teóricos

Na biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo pode-se aplicar tanto reatores de fase semi-sólida (ou reatores de lama), quanto reatores de fase sólida. No tratamento em biorreatores de fase semi-sólida, após a escavação e peneiramento do solo contaminado, este é misturado a água em um reator geralmente vertical. A lama gerada poderá conter mais ou menos sólidos (de 10 a 40% p/p) em função do tipo de solo, dos equipamentos de agitação e aeração disponíveis e da taxa de remoção dos contaminantes a ser atingida. Destaca-se que este tipo de reator é mais indicado para solos que contenham partículas finas. Os reatores de lama apresentam como vantagem altas taxas de degradação, mas há a necessidade do tratamento posterior dos efluentes, o que eleva o custo da aplicação desta tecnologia. Já no tratamento em biorreatores de fase sólida, adiciona-se ao solo apenas quantidade de água suficiente para manter a atividade microbiana (50 a 75%) e o equipamento, geralmente, é disposto horizontalmente e apresenta como sub-configurações os reatores do tipo tambor rotativo e do tipo tambor fixo. Os reatores de fase sólida são mais adequados ao solo com alto teor de sólidos.

A seleção da configuração mais indicada de biorreator a ser adotada, deve ser realizada levando-se em consideração as características do solo a ser tratado (percentual de material argiloso, por exemplo), a natureza do contaminante (recalcitrância, viscosidade, etc.), a composição da mistura a ser tratada (sólido, água e contaminantes), os microrganismos envolvidos, o grau de importância da aeração, o nível de necessidade de agitação, dentre outros.

A otimização das condições ambientais, tais como aeração, adição de nutrientes, teor de umidade a ser empregada, pH do meio, temperatura, agitação, etc., é fundamental no desenvolvimento do processo de biorremediação de solos contaminados, tanto na aplicação de biorreatores, quanto nas outras tecnologias já citadas. A aeração adequada é de grande importância ao processo de biodegradação aeróbia, visto que o oxigênio é utilizado pelos microrganismos não somente comoceptor final de elétrons na respiração aeróbica, mas também como um substrato nas reações de biodegradação catalisada por enzimas denominadas oxigenases. Já a adição de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) é essencial, pois em ambientes contaminados por hidrocarbonetos, estes nutrientes se encontram, em geral,

em quantidades inadequadas (Alexander, 1999), podendo limitar o tratamento biológico. Dentre as outras condições ambientais citadas, tem-se um ponto ótimo quando o pH do meio está próximo a neutralidade (Alexander, 1999), e a umidade for ajustada de forma a não afetar o metabolismo microbiano (teores de umidade reduzidos) e o transporte de oxigênio no solo (teores de umidade excessivos). Vale destacar que há um aumento da degradação dos compostos poluentes quando a agitação do solo contaminado durante o processo é eficiente, devido a melhor transferência de massa e incorporação de oxigênio.

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo principal comparar as eficiências de biodegradação do solo contaminado de Guararema em três sistemas distintos: kitasatos, biorreator de fase semi-sólida (biorreator de lama) e protótipo de biorreator de fase sólida.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostras de solo empregadas

Foram utilizadas amostras de solo contaminado, por óleo cru, provenientes de uma segunda remessa coletada em Julho/2001 no dique de armazenamento localizado no terminal de Guararema, da Petrobrás. O resultado da caracterização deste solo, realizada em conjunto pela equipe do CETEM e pela equipe do CENPES/Petrobrás, se encontra na tabela a seguir:

Tabela 1: Caracterização do solo contaminado de Guararema (2ª remessa)

		Solo Contaminado
TPH's		26,26mg/g
Capacidade de campo		37,04%
pH		5,0
Distribuição Granulométrica:	Areia Total	62%
	Argila Total	18%
	Silte	16%
P		0.006g/Kg
N		0,5g/Kg

3.2. Análise Cromatográfica do CO₂ Gerado

Com o auxílio de uma seringa para análise cromatográfica, foram injetadas, no cromatógrafo, 0,5mL dos *headspaces* dos sistemas testados. As injeções foram feitas em duplicata, para os testes realizados em kitsatos, já para os testes no reator de lama e no protótipo de biorreator, foram realizadas cinco amostragens da atmosfera interna destes (*headspaces*). As condições gerais de análise empregadas encontram-se listadas abaixo:

- /// Equipamento: Cromatógrafo HP 5890
- /// Vazão do gás de arraste (He): 17,5mL/min
- /// Vazão do gás de referência (He): 29,0mL/min
- /// Temperatura do forno: 105°C
- /// Temperatura do injetor: 160°C
- /// Temperatura do detector: 220°C
- /// Coluna de aço inox (3m/3mm) recheada com Chromosorb 102

As eficiências de biodegradação dos contaminantes presentes no solo foram calculadas através da seguinte fórmula:

$$EB (\%) = (C_{\text{consumido}} \times 100) / C_i$$

Onde:

$C_{\text{consumido}} = 2 \times (\text{CO}_2 \text{ acumulado} - \text{CO}_2 \text{ acumulado no controle});$

$C_i = \text{Concentração inicial de carbono} = 85\% \text{ da concentração inicial de TPH}$

3.3. Ensaio de Biodegradação

Com o objetivo de se avaliar a eficiência de biodegradação de poluentes presentes no solo de Guararema empregando kitsatos (sistema estático), reator de lama e o protótipo de biorreator de fase sólida, foram programados e realizados testes de cunho exploratório e comparativo.

3.3.1. Ensaio realizados em kitasatos

Pesaram-se, em kitasato com capacidade de 250mL, 50g de solo homogeneizado, peneirado em peneira de 10#, e adicionado de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), suficiente para a correção do pH para próximo de 7,0. Foi estabelecida uma condição para este ensaio onde o solo foi bioestimulado (correção de nutrientes seguindo a relação nutricional C:N:P=100:1:1) e o teor de umidade corrigido para 50% da capacidade de campo do solo (18,52% de umidade). Foram adotadas estas condições como sendo ótimas, o que foi verificado em testes anteriores (Trindade, 2002).

Os frascos foram incubados, em duplicata, em estufa a 30°C durante 42 dias, sendo retirados da mesma periodicamente (diariamente na primeira semana, e a cada 48h durante o restante do período do teste) para análise cromatográfica do CO_2 gerado (monitoramento da atividade respiratória microbiana), aeração e, quando necessário, nova correção da umidade.

3.3.2. Ensaio empregando Reator de Lama

O sistema empregado constituiu-se de um reator do tipo Kettler, de 1 litro de capacidade, usualmente utilizado para reações de cianetação, acoplado com sistema de agitação e aeração, conforme esquema representativo na figura 1.

De forma a reproduzir a taxa de ocupação (20%) adotada nos testes de biodegradação realizados em kitasatos (item 3.3.1), trabalhou-se no reator de lama com um volume de 200mL da suspensão solo/água/contaminantes e com uma concentração de 10% de sólidos nesta suspensão. Adotou-se também para este teste a relação nutricional C:N:P de 100:1:1 e ajustou-se o pH para 7, sendo estas condições estabelecidas como ótima em testes anteriores (Trindade, 2002).

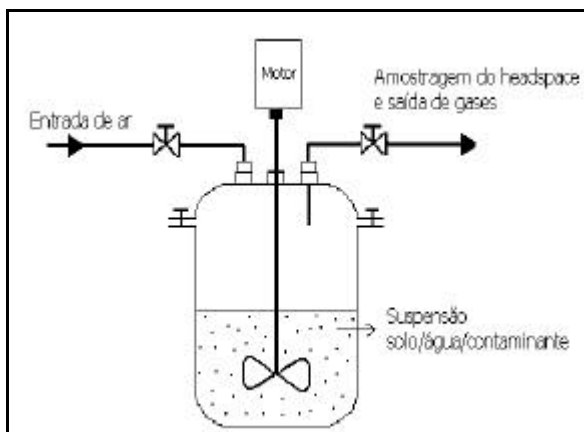


Figura 1: Esquema representativo do sistema de tratamento de solo contaminado empregando biorreator de lama

O conteúdo do reator foi mantido sob agitação por um período de 8 horas diárias, com exceção dos finais de semana e feriados quando o sistema de agitação era mantido desligado por questões de segurança. O teste foi conduzido por um período de 43 dias e o monitoramento do CO_2 gerado, por análise cromatográfica, foi realizado pela amostragem do *headspace* do reator a cada dois dias. Após amostragem, o reator era aerado por 20 minutos, utilizando-se ar comprimido.

3.3.3. Ensaio empregando Protótipo de Biorreator

3.3.3.1. Protótipo de Biorreator empregado

À partir de resultados não satisfatórios obtidos em etapas anteriores ao presente trabalho (Rizzo, 2002), que visaram avaliar o comportamento mecânico do solo contaminado com óleo cru proveniente de Guararema em protótipos de biorreatores do tipo tambor rotativo e parafuso transportador (em escala de bancada), iniciaram-se novas pesquisas objetivando um levantamento dos tipos de misturadores de sólidos e/ou solos existentes no mercado. Foram levantadas duas possibilidades de configuração para o misturador/agitador interno do reator do tipo tambor fixo: agitador tipo espirais ou o agitador tipo pás. Foi selecionado para prosseguir-se com a confecção

do protótipo do biorreator o agitador tipo pás, valendo-se da experiência adquirida em testes anteriores onde se verificou a tendência deste solo em formar aglomerados, o que dificultaria o tratamento com agitador tipo espirais.

Na figura 2 abaixo, é apresentado o esquema representativo do sistema de tratamento (incluindo o corpo do reator, pontos de amostragem/monitoramento/entradas e saídas, e o sistema de agitação) proposto para ser confeccionado pela equipe da oficina do CETEM.

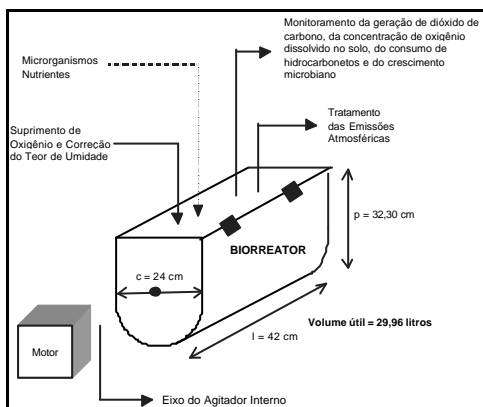


Figura 2: Esquema representativo do biorreator de fase sólida empregado no teste de biodegradação

Testes preliminares foram conduzidos no protótipo de biorreator proposto, visando: avaliar a resistência do corpo do tambor fixo (carga máxima aplicável), confeccionado em acrílico para a melhor visualização do comportamento do solo durante a realização dos testes, e a resistência do agitador central (o qual teve os eixos e as pás confeccionados em aço inoxidável); verificar a vedação do biorreator, a adequação da potência do motor instalado e a eficiência dos sistemas de homogeneização; aeração e manutenção do teor de umidade instalados.

3.3.3.2. Realização do Teste

Durante os testes de avaliação da capacidade de carga do reator (adição de quantidades crescentes de solo contaminado para verificação da resistência mecânica do corpo do tambor, do eixo e do motor), definiu-se a carga de 8Kg de solo úmido (com o teor de umidade de 50% CC) como sendo a carga ideal para o início do teste. Este valor corresponde a 40% de ocupação do volume útil do reator(29,96 litros).

Adotou-se como condição deste teste a relação nutricional de C:N:P de 100:1:1 e ajustou-se o pH para 7, sendo estas condições estabelecidas como ótimas em testes anteriores (Trindade, 2002).

O material era mantido agitado no interior do reator através do movimento rotacional do eixo central (12 rpm) durante cerca de 8 horas diárias, com exceção dos finais de semana e feriados quando o sistema de agitação era mantido desligado por questões de segurança. O teste foi conduzido por um período de 43 dias e o monitoramento do CO₂ gerado, por análise cromatográfica, foi realizado pela amostragem do *headspace* do reator a cada dois dias. Após amostragem, o reator era aerado por 20 minutos, utilizando-se ar comprimido, por um sistema de distribuição de ar específico instalado no interior do reator, na parte superior do mesmo. A vazão de ar alimentada foi monitorada e mantida a aproximadamente 13 mL/min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Protótipo do biorreator de fase sólida

Na figura 3 abaixo, é apresentado o registro fotográfico do primeiro protótipo de biorreator de fase sólida confeccionado pela equipe do CETEM/MCT, a partir das dimensões descritas no item 3.3.3.1 de Materiais e Métodos, e empregado no ensaio de biodegradação (item 3.3.3.2).



Figura 3: Protótipo de biorreator de fase sólida

Levando-se em consideração as dimensões do agitador central, calculou-se o volume deste como sendo igual a aproximadamente 0,6 litros. Desta forma, o volume útil total do biorreator é igual a aproximadamente 29,36 litros e o volume útil da parte cilíndrica (região de efetiva homogeneização do material) é igual a aproximadamente 18,4 litros.

Assim que o protótipo foi instalado no laboratório 2 da Coordenação de Metalurgia Extrativa, iniciaram-se os primeiros testes relacionados à operacionalização do mesmo, utilizando para tal o solo seco e sem contaminação proveniente de Guararema (denominado solo virgem), que foi adicionado gradativamente ao reator até completar 12 Kg (60% de ocupação). Inicialmente, o reator foi mantido em operação por um período de tempo superior à 40 horas, a fim de verificar o possível acúmulo de material nas paredes. Durante este período foram realizados ajustes do posicionamento e da inclinação das pás de forma a minimizar este acúmulo.

Em seguida, realizou-se teste de verificação da eficiência do sistema de homogeneização instalado, adicionando-se aos 12 Kg de solo virgem água suficiente para que fosse atingido um teor de umidade de 50% da capacidade de campo deste solo (19,97% de umidade). O sistema de agitação foi acionado e o comportamento do solo úmido no interior do reator foi observado e, após meia hora de agitação contínua, foram retiradas amostras de pontos diferentes para determinação do teor de umidade de cada uma. Os resultados de umidade obtidos indicaram que houve uma distribuição

homogênea da água adicionada, confirmando assim a eficiência do sistema de homogeneização.

Observou-se durante o período de realização deste teste, a formação de aglomerados de solo nas paredes indicando um excesso de material adicionado. Desta forma reduziu-se a taxa de ocupação de 60 para 50%, sendo que nesta última condição não houve formação dos referidos aglomerados. Adicionalmente, foram avaliados e otimizados o sistema de vedação, de aeração e de manutenção do teor de umidade do biorreator.

4.2. Avaliação comparativa dos resultados dos testes de biodegradação

Os resultados obtidos nos ensaios de biodegradação nos três sistemas distintos (kitasatos, reator de fase semi-sólida e reator de fase sólida) foram avaliados em termos de eficiência de remoção total de matéria orgânica (pelo método de ignição à 1000°C) e eficiência de biodegradação (cromatografia gasosa de CO₂ gerado), conforme apresentados na figura 4.

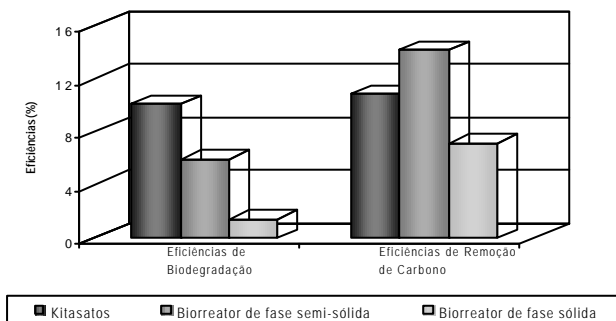


Figura 4: Solo Contaminado de Guararema (2ª remessa) - Ensaios utilizando três sistemas distintos

À partir dos resultados obtidos, foi possível observar uma baixa eficiência de biodegradação em todos os ensaios realizados. Essa baixa eficiência pode ser explicada pelo fato de que este solo foi contaminado a cerca de três anos, contendo uma fração bastante recalcitrante à ação microbiana, mesmo sob condições otimizadas de processo.

Analisando-se a figura 4, observa-se que os resultados de eficiência de biodegradação nos biorreatores (lama e sólidos) foram inferiores ao resultado obtido no sistema estático. Este comportamento é discordante ao citado na literatura, onde diversos autores destacam que o emprego de biorreatores no tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo tende a melhorar a biodegradação destes contaminantes devido a melhor incorporação de oxigênio, de nutrientes e um sistema eficiente de homogeneização. No entanto, pode-se explicar as baixas eficiências obtidas nos reatores através da dificuldade de vedação completa dos mesmos (principalmente nos eixos) o que acarretou a perda de parte do CO₂ gerado e, conseqüentemente, a resultados subestimados de eficiências de biodegradação. A dificuldade de vedação foi mais acentuada no biorreator de fase sólida.

No que diz respeito a reduzida eficiência de biodegradação obtida no teste no protótipo (biorreator de fase sólida), pode-se aliar ao problema da vedação do sistema (perda de CO₂) à acentuada formação de um filme de solo nas paredes do biorreator (figura 5) como consequência do desgaste excessivo das pás de aço inoxidável (figura 6) que compõem o misturador/agitador interno do biorreator. Com a formação deste filme, a ação microbiana pode ter sido prejudicada devido a não homogeneização deste percentual de solo, acarretando na menor incorporação de oxigênio e de nutrientes.



(a)



(b)

Figura 5: Registro do protótipo de biorreator utilizado para o ensaio de biodegradação, ao fim do experimento (a - detalhe do acúmulo de material; b - vista superior)



(a)



(b)

Figura 6: Registro do desgaste das pás de aço-inox, ao fim do experimento (a- detalhe das pás dentadas; b- detalhe das pás lisas)

Os resultados das eficiências de remoção de carbono (figura 4) se mostraram mais satisfatórios, tendo em vista que o ensaio no biorreator de fase semi-sólida apresentou uma eficiência maior do que o ensaio conduzido em sistema estático, o que é mais coerente com o que é reportado pela maioria dos autores. Entretanto o resultado relativo ao teste no biorreator de fase sólida foi inferior ao do sistema estático, o que pode ser explicado pela formação acentuada do filme de solo na parede do reator conforme citado anteriormente para os resultados de eficiência de biodegradação.

Destaca-se, no entanto, que apesar do resultado insatisfatório obtido no reator de fase sólida, esta configuração não deve ser desconsiderada pois as vantagens relacionadas ao seu emprego são muitas. Deve-se sim, buscar alternativas de materiais e/ou configurações para o eixo agitador/misturador que sejam mais resistentes.

5. CONCLUSÕES

O monitoramento do CO_2 gerado permitiu a avaliação dos perfis de geração durante o período de execução dos ensaios de biodegradação, entretanto, na avaliação geral dos testes, a interpretação apenas deste parâmetro não se mostrou eficiente, devido a dificuldade de vedação dos biorreatores empregados. Recorreu-se então a uma outra forma de observar-se a eficiência de remoção dos poluentes, pela determinação da eficiência de remoção de matéria orgânica. Porém é sabido que esta metodologia apresenta restrições relacionadas a representatividade da amostra empregada. Desta forma, faz-se necessária a implementação de uma outra

técnica analítica de se quantificar a eficiência de remoção dos poluentes, como TPH, por exemplo.

Apesar dos resultados mais satisfatórios de eficiência de remoção de carbono terem sido obtidos no ensaio com biorreator de fase semi-sólida, vale destacar que esta configuração continuará a ser testada apenas para um efeito comparativo, visto que a aplicação desta configuração, aumentaria o tempo necessário para o tratamento devido a menor quantidade de solo à ser tratada por batelada, e elevaria o custo do processo pela necessidade de uma posterior separação da fase líquida e da fase sólida, bem como do tratamento da fase líquida gerada.

É fundamental em testes futuros com os biorreatores de fase semi-sólida e de fase sólida que o sistema de vedação seja o mais eficiente possível de forma que a quantificação do CO₂ gerado durante o processo de biodegradação não seja comprometido.

Com relação ao protótipo de biorreator de fase sólida é imprescindível a busca de um material mais resistente para a confecção das pás do agitador/misturador interno, para que não ocorra o desgaste observado durante o teste.

Novas pesquisas têm sido realizadas a fim de buscar-se uma configuração adequada ao tratamento do solo contaminado de Guararema em biorreator de fase sólida.

6. BIBLIOGRAFIA

- ALEF, K. E NANNIPIERI, P. (1995). "Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry". *Academic Press*, 1st ed., 576p.
- ALEXANDER, M., (1999) Biodegradation and bioremediation. *Waste Management and Research*, **17**, 390-391.
- BANERJI, S. K.; ZAPPI, M. E.; TEETER, C.L., GUNNISON, D.; CULLINANE, M. J. E MORGAN, R. T. (1995). "Bioremediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbons using bioslurry reactors". U.S. Army Corps of Engineers, Washington, DC, october, 61p.
- BERNETH, L.; FIRTH, I.; MCALLISTER, P.; RHODES, S. (2000) "Biotechnologies for remediation and pollution control in the mining industry". *Minerals & Metallurgical Processing*, **17 (2)**, 105-111.
- BRINKMANN, D.; RÖHRS, J.; SCHÜGERL, K. (1998) "Bioremediation of diesel fuel contaminated soil in a rotating bioreactor - part i: influence of oxygen saturation". *Chemical Engineer Technology*, **21(2)**, 168-172.
- RIZZO, A.C.L. (2002). " Utilização de biorreatores no tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo". Relatório final de atividades encaminhado ao programa PCI/ CNPq (em registro na biblioteca do CETEM).
- SORIANO, A.U., (2000). "Tratamento de solos argilosos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo". Relatório de Atividades Apresentado ao CNPq, para Renovação de Bolsa Modalidade RD, Processonº 300479/99-9, Área - Engenharia Química (cadastro na biblioteca do CETEM/MCT como Relatório Técnico - RT43/2000).
- TRINDADE, P.V.O. (2002). "Avaliação das técnicas de bioaugmentação e bioestimulação no processo de biorremediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo". *Tese M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química*, Rio de Janeiro, Brasil, 127p.
- WOO, S. H. E PARK, J. M. (1999). "Evaluation of Drum Bioreactor Performance Used for Decontamination of Soil Polluted with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74**, 937-944.