

EFEITO DA ADIÇÃO DE SURFATANTES NA BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM SOLO

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 os solos virgem e contaminado de Guararema, na presença e na ausência de agentes tensoativos. Tais ensaios visaram avaliar o reflexo

da adição destes compostos nas eficiências de biodegradação dos contaminantes, assim como avaliar a biodegradabilidade dos referidos surfatantes.

1. INTRODUÇÃO

As atividades relacionadas à indústria do petróleo envolvem grandes riscos ambientais, face à possibilidade de contaminação do ar, dos solos e das águas por uma gama de compostos orgânicos altamente poluentes. Frequentes ocorrências de derramamentos vêm motivando a realização de pesquisas na área de biorremediação de solos (Soriano, 2000). A remediação biológica, quando comparada aos processos físicos e químicos, é considerada a mais segura e eficiente, visto que é baseada em um processo menos agressivo de remoção de poluentes, pois consiste no uso de microorganismos naturais como bactérias, fungos filamentosos e leveduras para transformar estes compostos em substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade (Providenti *et al.*, 1993).

Os hidrocarbonetos de petróleo, por serem poluentes hidrofóbicos tendem a ficar sorvidos na matriz do solo, diminuindo assim sua disponibilidade aos microorganismos e, conseqüentemente, limitando sua biodegradação. Por este motivo, vem se intensificando o número de estudos envolvendo a adição de surfatantes a esses sistemas solo/contaminante/microbiota, na tentativa de aumentar-se a metabolização dos compostos poluentes, através

da facilitação do transporte destes substratos orgânicos para o interior das células microbianas, ou ainda pela diminuição das interações superficiais contaminante/solo. Tanto surfatantes químicos como biológicos podem ser empregados estimulando a biodegradação dos compostos poluentes. Deste modo, ambos foram testados no presente trabalho.

1.1. Fundamentos Teóricos

O limite da disponibilidade de muitos poluentes para os microorganismos é um dos principais fatores que afetam a biodegradação destes e, conseqüentemente, a eficácia de aplicação das técnicas de biorremediação. Assim, mesmo que existam microorganismos em quantidade suficiente e que as condições ambientais (pH, temperatura, etc.) estejam adequadas, a biodegradação do compostos poluentes ocorrerá apenas até o limite imposto pela disponibilização dos mesmos. Para os compostos hidrofóbicos, como os hidrocarbonetos de petróleo, a biodegradação tende a aumentar se estes estiverem disponíveis em um estado dissolvido, solubilizado ou emulsificado, já que, desta forma, o transporte desses poluentes para as células microbianas será facilitado.

Surfatantes sintéticos e biológicos têm sido utilizados no auxílio a biorremediação. Entretanto, os surfatantes químicos (sintéticos) tendem à ser mais tóxicos a população microbiana, levando, muitas vezes, à redução nas taxas de degradação dos hidrocarbonetos de petróleo. Já os biosurfatantes apresentam maior biodegradabilidade e menor toxicidade, aumentando assim as chances de sucesso em algumas aplicações (Providenti *et al.*, 1993).

O caráter iônico de um agente tensoativo, interfere diretamente na sua forma de ação sobre sistemas contendo fase aquosa e fase orgânica. Os biosurfatantes iônicos aumentam a área superficial das gotículas de óleo, enquanto os não-iônicos promovem a hidrofobicidade da superfície celular, facilitando a aderência e o subseqüente transporte passivo de alcanos para o interior das células (Soriano, 2000). No geral, os surfatantes aumentam a solubilidade dos hidrocarbonetos em água, através do mecanismo de formação de micelas.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi testar três tipos de surfatantes, sendo dois químicos e um biológico, a fim de verificar o impacto nas eficiências de biodegradação dos hidrocarbonetos presentes no solo contaminado de Guararema, obtidas nos experimentos iniciais (Soriano, 2000).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostras de Solo Empregadas

No presente trabalho, foram utilizadas amostras de solo virgem (sem contaminação) e de solo contaminado, por óleo cru, provenientes do terminal TEVAP(Guararema, da Petrobrás). O solo contaminado apresenta uma concentração de TPH's de 63,4mg/g, cuja determinação foi realizada pela Divisão de Química Analítica do CENPES (DIQUIM). O resultado da caracterização destes solos, realizada anteriormente (Soriano,2000), se encontra na tabela a seguir:

Tabela 1: Caracterização dos Solos Virgem e Contaminado de Guararema

	Solo Virgem	Solo Contaminado
TPH's (mg/g)	-	63,4
Capacidade de campo (%)	32,8	26,9
pH	5,3	4,8
Distribuição Granulométrica (%)		
<i>Material fino (silte+argila)</i>	15,7	40,2
<i>Areia fina</i>	78,9	19,3
<i>Areia grossa</i>	5,4	40,5
Passível (mg/Kg)	N.D.	2,0
N (g/Kg)	N.D.	0,6

3.2. Surfatantes Empregados

Em função da disponibilidade para teste, de um biosurfatante aniônico (denominado "Biológico"), foram selecionados a título de comparação das eficiências, um surfatante comercial, também aniônico (denominado "Químico A") e outro, igualmente comercial, porém não iônico (denominado "Químico B"). O objetivo do uso destes surfatantes nas amostras de solo contaminado foi aumentar a disponibilização dos contaminantes (fortemente adsorvidos na matriz do solo) para os microorganismos. Ensaio com os mesmos surfatantes foram realizados com amostras de solo virgem para avaliação da biodegradabilidade dos referidos compostos na ausência dos contaminantes. Para tanto, soluções dos surfatantes citados, contendo 5% de matéria ativa, foram adicionadas às amostras, de forma a totalizar 0,6% de matéria ativa no solo.

3.3. Preparo das Amostras Para o Ensaio de Biodegradação

Pesou-se 5g de solo homogeneizado (virgem e contaminado) em frascos de penicilina, com capacidade de 50mL. Inicialmente, adotou-se para cada solo, o teor de umidade de 50% da sua capacidade de campo. As condições adotadas para cada uma das amostras, encontram-se sumarizadas na tabela 2.

Os frascos foram incubados, em duplicata, em estufa a 30°C durante 42 dias, sendo retirados da mesma periodicamente para análise cromatográfica (monitoramento da atividade respiratória microbiana por evolução de CO₂), aeração e, quando necessário, nova correção da umidade.

Tabela 2: Condições Empregadas nos Testes com Surfatantes

Condição	Solo	Adição e Surfatante	Correção Nutrientes / pH
1	Virgem	Não	Não
2	Contaminado	Não	Não
3	Virgem	Não	Sim ^(b)
4	Contaminado	Não	Sim ^(b)
5	Virgem	Sim ^(a)	Não
6	Contaminado	Sim ^(a)	Não
7	Virgem	Sim ^(a)	Sim ^(b)
8	Contaminado	Sim ^(a)	Sim ^(b)

(a) Os três surfatantes foram isoladamente testados

(b) Relação nutricional adotada: C:N:P:K = 100:10:1:1, desprezando-se a contribuição nutricional do próprio solo; pH ajustado para 7.

3.4. Análise Cromatográfica do CO₂ Gerado

Com o auxílio de uma seringa para análise cromatográfica, foram injetadas, no cromatógrafo, 0,5mL das atmosferas internas dos frascos de penicilina ("headspaces"). Todas as injeções foram realizadas em duplicata, e os resultados foram avaliados em termos de remoção de total de matéria orgânica (gravimetria) e eficiência de biodegradação (cromatografia gasosa de CO₂; matéria orgânica por gravimetria). As condições gerais de análise empregadas durante o ensaio 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 solos foram calculadas através da seguinte fórmula:

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

Onde:

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

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1, apresenta as eficiências de remoção de carbono (teores de matéria orgânica) e as eficiências de biodegradação para os testes realizados com solo virgem, durante os 42 dias de ensaio de biodegradação.

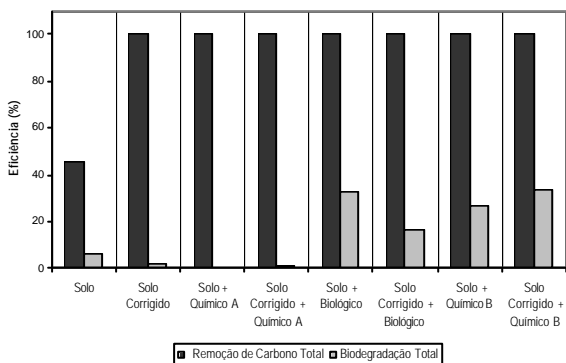


Figura 1: Solo Virgem de Guararema - Efeito da Adição de Surfactantes

Observou-se uma incongruência entre os resultados obtidos para remoção de carbono e para biodegradação, visto que, com exceção da amostra de solo sem qualquer correção ou adição de surfatantes, todas as demais remoções de carbono atingiram o valor de 100%, ao passo que as eficiências de biodegradação permaneceram baixas. Tais resultados inconclusivos podem ter decorrido de um efeito de diluição da matéria orgânica, causado pela umidificação excessiva das amostras finais, aumentando o erro

associado ao método gravimétrico utilizado o que interferiria diretamente no cálculo da eficiência de remoção de carbono.

Com isso, apenas as respostas dos testes respirométricos foram consideradas na avaliação geral dos testes realizados com o solo virgem, possibilitando as seguintes observações: a adição do surfatante "Químico A" foi prejudicial, pois gerou uma quase interrupção da respiração natural do solo, já a adição dos surfatantes "Químico B" e "Biológico" foram consideradas vanjosas, face à elevação da eficiências de biodegradação com relação ao solo sem nenhum aditivo.

Nos testes com o solo contaminado, as eficiências de remoção de matéria orgânica e as eficiências de biodegradação foram expressas em termos totais e em relação apenas à degradação do óleo cru, conforme apresentado na figura 2. Para avaliar a ação microbiana apenas sobre o óleo, foram descontadas as contribuições da matéria orgânica original do solo (avaliadas a partir dos resultados obtidos com o solo virgem com e sem correção), bem como os níveis de biodegradabilidade dos surfatantes empregados (estimados com base nas respostas obtidas nos testes com o solo virgem mais surfatante, com e sem correção).

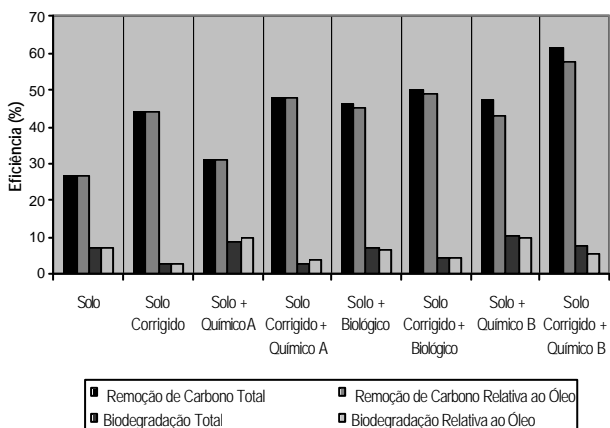


Figura 2: Solo Contaminado de Guararema - Efeito da Adição de Surfatantes

No tocante à ação microbiana na ausência de tensoativos, evidenciou-se um efeito positivo da correção na remoção de carbono (total e relativa ao óleo), porém um decréscimo nas eficiências de biodegradação. Isso leva a crer que o método gravimétrico empregado não se adequa à quantificação da matéria orgânica presente no solo e/ou a maior disponibilidade nutricional desloca o metabolismo celular para a síntese de biomassa e não para a respiração, o que explicaria as reduzidas produções de CO₂ observadas. Com isso, mais uma vez, apenas as eficiências de biodegradação foram consideradas.

Observou-se na figura 2 que, nas condições sem correção, a adição do surfatante "Químico A" e "Químico B" exerceu efeito benéfico sobre a biodegradação como um todo, bem como contribuiu para a degradação do óleo. Já a adição do surfatante "Biológico" levou a um ligeiro aumento da eficiência de biodegradação total, mas queda na eficiência relativa do óleo, tendo este sido preferencialmente consumido. Para os três surfatantes testados, na condição do solo corrigido (pH/nutrientes), houve uma redução em ambas as eficiências de biodegradação analisadas, demonstrando que essa correção não foi benéfica.

5. CONCLUSÕES

?? Levando-se em consideração que as eficiências de remoção de carbono são calculadas através dos teores de matéria orgânica contidos no solo (determinados por gravimetria, após extração por solvente), fez-se clara a necessidade de se buscar uma alternativa analítica mais adequada para a determinação destes teores. Ocorre que, analisando-se os resultados obtidos tanto para o solo virgem, onde esta remoção de carbono atingiu o valor de 100%, não sendo sustentada pelos baixos níveis de CO₂ desprendidos; quanto para o solo contaminado, onde evidenciou-se um efeito positivo da correção na remoção de carbono (na ausência de surfatante), porém um decréscimo nas eficiências de biodegradação, o método de determinação dos teores de matéria orgânica por gravimetria não se fez eficaz.

?? A partir dos resultados obtidos nos testes com o surfatante "Químico A", decidiu-se não mais testar este tensoativo, já que não é biodegradável e, portanto, não recomendável para aplicações de caráter ambiental. (Alef & Nannipieri, 1995).

?? As quantidades dos surfatantes "Biológico" e "Químico B" devem ser reduzidas em testes futuros, visando minimizar o consumo preferencial dos mesmos.

?? Já que o surfatante "biológico" é aniônico e, segundo o fornecedor, atua mais eficientemente em baixo pH, deve-se testar para este surfatante, somente a correção de nutrientes.

?? Se faz necessário uma otimização das dosagens dos nutrientes, com base nos dados da literatura, pois os resultados obtidos com os testes realizados com correção de nutrientes não foram satisfatórios, reduzindo, em sua maioria, as eficiências de biodegradação.

6. BIBLIOGRAFIA

ALEF, K. & NANNIPIERI, P. (1995). "Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry". *Academic Press*, 1st ed., 576p.

AROSTEIN, B.N., ALEXANDER, M., (1993). "Effect of non-ionic surfactant added to the soil surface on the biodegradation of aromatic hydrocarbons within the soil", *Applied Microbiology & Biotechnology*, vol. 39, p. 386-390.

CHURCHILL P.F., DUDLEY, R.J., CHURCHILL, S.A., (1995). "Surfactant - Enhanced Bioremediation", *Waste Management*, vol. 15, nº 5 e 6, p.371 - 377.

KOSARIC, N., CAIRNS, W.L., GRAY, N.C.C., (1987). "Biosurfactants and Biotechnology", *Surfactant Science Series*, ed. Dekker, New York, vol.25.

PROVIDENTI, M.A., LEE, H., TREVORS, J.T., (1993). "Selected factors limiting the microbial degradation of recalcitrant compounds", *Journal of Industrial Microbiology*, vol. 12, p. 379-395.

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, Processos nº 300479/99-9, Área - Engenharia Química (cadastro na biblioteca do CETEM/MCT como Relatório Técnico - RT43/2000).