

Biorremediação de solos multicontaminados com petróleo e metais

Daniele Leonel da Rocha

Bolsista Capacitação Institucional, Química, Mestranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos
EQ/UFRJ.

Cláudia Duarte da Cunha

Orientadora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

As atividades relacionadas a produção e transporte da indústria do petróleo podem causar diversos danos ao meio ambiente, entre eles a multicontaminação de solos por hidrocarbonetos de petróleo e metais. Tendo em vista a remoção dos contaminantes orgânicos do solo, a técnica de biorremediação aliada ao uso de biossurfatantes, apresenta-se como uma alternativa eficiente e ambientalmente correta. Logo, a aplicação de biossurfatante figura como uma das alternativas que pode ser eficaz para o tratamento de solos contaminados, tanto para aplicação *in situ* quanto *ex situ*.

No presente estudo foram realizados ensaios em microcosmos, variando o teor de umidade e a concentração de biossurfatante do tipo ramnolípido no solo, a fim de avaliar a remoção dos contaminantes orgânicos no período de 42 dias. Estes ensaios foram realizados visando à aplicação do biossurfactante em biorreator de fase sólida, tanto em escala de bancada quanto em escala piloto.

Como resultado, foi observado que o fator umidade teve efeito positivo e significativo na remoção do contaminante orgânico e que a presença do biossurfatante pode ter promovido um efeito inibitório na degradação.

1. Introdução

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos compostos por diversos tipos de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e de carbono, além de compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais e outros componentes; apresenta-se como um líquido viscoso, em geral de cor escura. É distribuído de forma irregular na crosta terrestre, sendo transportado por meio de oleodutos ou de navios e armazenado em tanques. Toda a cadeia produtiva do petróleo incluindo a exploração, perfuração *onshore* e *offshore*, refino e transporte, apresenta riscos ao meio ambiente (MILLIOLI, 2008).

Em um estudo realizado por Dermont e colaboradores (2008), foi feito um levantamento sobre a questão da multicontaminação de solos por metais e hidrocarbonetos, enfatizando que este tipo de co-contaminação aumentou cerca de 300% de 1994 a 2003.

Os solos, em especial, são alvos constantes da contaminação antrópica por compostos orgânicos que variam em composição e concentração. Os hidrocarbonetos de petróleo e alguns metais estão entre os mais

comumente encontrados em solos em todo o mundo, sendo em sua maioria, provenientes de vazamentos e outras atividades relacionadas à indústria do petróleo (ALEXANDER, 1995).

A biorremediação surge como uma alternativa eficiente e ambientalmente aceitável para a remoção do petróleo. Esta se baseia na utilização de plantas e/ou micro-organismos que possuam a habilidade de alterar ou decompor determinados poluentes (CUNHA, 2008). Porém, a biodegradação do petróleo depende da estrutura química e de condições ambientais favoráveis ao processo, sendo fundamental sua biodisponibilidade. A taxa de degradação depende, portanto, do tipo e da quantidade de óleo presente no local da contaminação (DEL' ARCO, 2001; MULLIGAN, 2005).

Para tornar mais disponíveis os componentes orgânicos para o ataque microbiano, podem ser utilizados surfatantes ou biossurfatantes. Os biossurfatantes podem ser produzidos por bactérias e fungos, apresentando maior biodegradabilidade e menor toxicidade do que o surfatante sintético, tornando-se mais atrativo para técnicas de remediação de solo (NITSCHKE, 2002).

Uma outra dificuldade no processo de biodegradação de solos contaminados é a manutenção das condições ambientais para não comprometer o crescimento e à atividade microbiana. A utilização de biorreatores de fase sólida permite um maior controle dessas condições como umidade, aeração e pH, através de um monitoramento constante, e conseqüentemente favorece a biodegradação dos contaminantes, podendo reduzir o tempo de remediação (RIZZO, 2010).

2. Objetivo

O objetivo principal deste estudo foi avaliar o processo de biorremediação de um solo multicontaminado com hidrocarbonetos e metais a partir de ensaios em microcosmos aplicando um biossurfatante do tipo ramnolipídio, visando utilização futura em biorreator de bancada e piloto.

3. Materiais e métodos

Foram analisados doze solos provenientes de regiões adjacentes a refinarias de petróleo. Destes, um foi escolhido para os ensaios de biorremediação em função das suas características físico – químicas (análise granulométrica, pH, densidade de Bulk, porosidade, densidade de partícula, capacidade de retenção de água, Metais, Orgânicos, concentração de hidrocarbonetos de petróleo e quantificação de microrganismos heterotróficos totais e degradadores de óleo cru (hidrocarbonoclasticos).

3.1 Biossurfatante

O biossurfatante utilizado foi um ramnolipídio produzido pelo IQ/UFRJ em parceria com a PETROBRAS.

3.2 Ensaio em microcosmos

Para os ensaios em microcosmos foram utilizados frascos erlenmeyer de 500 mL contendo 100g de solo multicontaminado em diferentes condições, sendo estas, variações do teor de umidade (50% e 70%) e concentração de biossurfactante (2mg/g de solo e 4mg/g de solo). Todos os ensaios foram realizados em duplicatas, incluindo os ensaios controle utilizando frascos de sacrifício, em diferentes tempos de tratamento (0 h, 7 dias, 15 dias, 30 dias e 42 dias), a fim de se avaliar a remoção dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Foi utilizado um planejamento experimental completo 2^2 com triplicata do ponto central, como ferramenta para análise dos resultados, através do software STATISTICA v.11.



Figura 1. Ensaio em microcosmos.

Para fins de avaliação da degradação do óleo foi usada a análise de quantificação de HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) por espectrometria de infravermelho utilizando o equipamento Infracal (modelo HART-T da Wilks Enterprise). Para tal, as amostras de solo foram submetidas à secagem, maceração, extração com n-hexano (padrão HPLC, Tedia) em ultra-som, centrifugação e análise de sobrenadante no infracal (TELHADO, 2009).

A quantificação de microrganismos heterotróficos totais seguiu a metodologia adotada por Trindade (2002). A quantificação da população microbiana degradadora de óleo cru foi realizada empregando-se a técnica do Número Mais Provável (NMP) descrita por WRENN e VENOSA, 1996.

4. Resultados e discussões

Através dos dados de fertilidade obtidos realizados em laboratório externo, não foi necessário à incorporação de nitrogênio e fósforo no solo. Os valores de pH para o ensaio de microcosmos se manteve estável durante todo o processo, com valor médio de 6,5. A população de micro-organismos heterotróficos e degradadores de óleo se manteve estável durante todo o ensaio.

A Tabela 1 apresenta os valores da concentração de metais no solo em estudo que ultrapassaram os referenciais de intervenção industrial estabelecidos na Resolução nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), para substâncias potencialmente prejudiciais.

Tabela 1. Concentração de Metais no solo em estudo

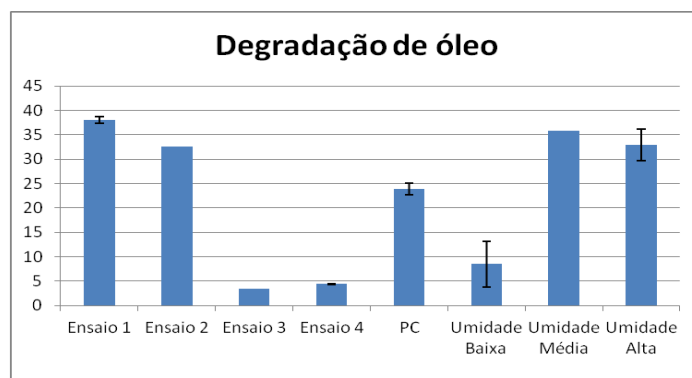
Parâmetro	Conc. no solo (mg/Kg)	Valores referenciais de Intervenção Industrial (CONAMA) (mg/Kg)
Cu	953	600
Ni	210	130
Sb	25	25

A tabela 2 apresenta os resultados referentes à caracterização do solo utilizado.

Tabela 2. Características físico- químicas do solo.

Parâmetro	Resultado	Parâmetro	Resultado
pH	6,23	Porosidade	41,7117%
Teor de umidade	15,78%	Teor de óleo	5%
CRA	44,35%	Areia Total	25,74%
Densidade Bulk	1,0568 g/mL	Silte	58,78%
Densidade de Partícula	1,8131 g/mL	Argila	15,48%

A figura 2 apresenta os resultados obtidos a partir do planejamento experimental, sendo as concentrações de umidade baixa e alta de 50% e 70% da CRA, respectivamente. A concentração baixa de biossurfatante utilizada foi de 2mg/g de solo e a concentração alta de 4mg/g de solo.



Ensaio 1: teor de biossurfatante alto e teor de umidade alto; Ensaio 2: teor de biossurfatante baixo e teor de umidade alto; Ensaio 3 : teor de biossurfatante alto e teor de umidade baixo; Ensaio 4: teor de biossurfatante baixo e teor de umidade baixo; Ponto Central: teor médio de umidade.

Figura 2. Percentual de degradação de óleo em diferentes condições.

O gráfico apresenta valores de degradação maiores para os ensaios 1 e 2, que contêm um teor alto de umidade e concentração alta e baixa de biossurfatante, e para os ensaios contendo somente correção de umidade nos teores médio e alto. Tal resultado sugere que o fator umidade é um indicativo positivo para o processo de biodegradação.

A figura 3 apresenta o diagrama de Pareto gerado a partir do planejamento experimental, e cuja variável dependente foi à remoção de HTP, para o período de 42 dias.

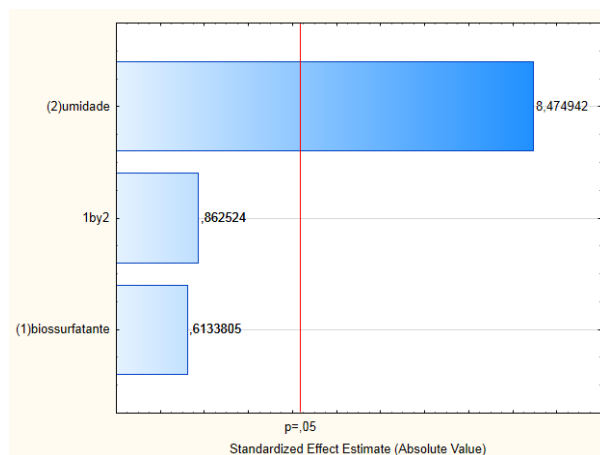


Figura 3. Diagrama de Pareto para os experimentos de biodegradação.

Nota-se que somente o fator umidade apresentou efeito padronizado significativo. O aumento do teor de umidade no solo, portanto, tende a potencializar a biodegradação do óleo, corroborando vários estudos que apontam a umidade como uma condição ambiental favorável para o crescimento dos micro-organismos responsáveis pela biodegradação. (RIZZO, 2006).

A figura 4 apresenta um gráfico com uma representação esquemática dos resultados obtidos, mostrando os valores previstos para a variável dependente do planejamento experimental 2^2 , indicando mais uma vez a influencia da umidade na remoção de hidrocarbonetos no período de 42 dias.

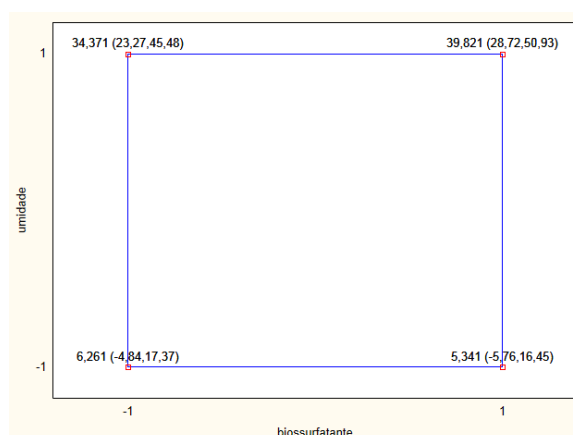


Figura 4. Representação esquemática dos resultados obtidos nos ensaios em microcosmos.

De acordo com o esquema, as condições que utilizam umidade baixa na presença de baixa ou alta concentração de biossurfatante, apresentaram valores baixos de degradação. O melhor resultado ocorreu no ensaio na condição de alta concentração de umidade e biossurfatante, chegando a valores próximos a 40% de degradação. Porém, valores equivalentes de degradação foram obtidos no ensaio com alta umidade e baixa concentração de biossurfatante, reforçando a falta de significância estatística para o fator biossurfatante. Isto pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Figura 2, onde os ensaios controle, contendo somente umidade nos teores médio e alto, mostraram valores de remoção de 39% e 33%, respectivamente.

Um estudo realizado por Taketani (2010) que teve como objetivo avaliar a influência do níquel na degradação de óleo cru presente em solo multicontaminado, também mostrou que o fator de grande relevância na remoção de óleo é o teor de umidade, inclusive com alteração nos perfis da comunidade microbiana do solo nas diferentes condições.

5. Conclusão

O solo utilizado neste estudo, contendo 5% de óleo além de valores elevados de metais como cobre, níquel e antimônio apresentaram resultados promissores de remoção de HTP com ajuste do teor de umidade para valores próximos a 70% da CRA. A adição do biossurfatante parece não interferir positivamente na remoção do óleo. No entanto, faz-se necessário prosseguir com os estudos, ajustando algumas condições como tempo de tratamento e adição do biossurfatante posterior ao início do mesmo.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM/MCTI pela infraestrutura. Ao CNPQ pela concessão da bolsa PCI. À minha orientadora, Dra. Cláudia, por toda paciência, ensinamentos e ajuda. À UFRJ por ceder amostras do biossurfatante para os ensaios. À Dra. Andréa Rizzo por toda ajuda. A PETROBRAS, em especial ao Dr. Fernando Oliveira do SMES Corporativo e a Dra. Adriana Soriano do CENPES. Aos amigos de laboratório que participaram assiduamente do projeto: Danielle Reichwald, Fábio Gonçalves, Grace Britto, Ari Caldas, Roberta Leonel e Ana Paula e aqueles que participaram indiretamente: Cláudia Barros e Luan Moraes.

7. Referências

ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. 2ª ed., San Diego, U.S.A: Academic Press, 1999. 453p.

CONAMA - **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**. Resolução Conama nº 420 de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 05/03/2013.

CUNHA, C. D.; LEITE, S. G. F.; ROSADO, A. S.; ROSÁRIO, M. **Biorremediação de água subterrânea contaminada com gasolina e análise molecular da comunidade bacteriana presente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, n.47, 45p, 2008 (Série Tecnologia Ambiental).

DEL'ARCO, J.P. **Degradação de hidrocarbonetos por bactérias e fungos em sedimento arenoso**. Tese D. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 171p. 1999.

DERMONT, G.; BERGERRON, M.; MERCIER, G.; RICHER-LAFLECHE, M. Metal- contaminated soils: remediation practices and treatment technologies. **Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management**, v.12, p. 188-209. 2008.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análises de Solo**. 2ª Edição, Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e Abastecimento, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997, 212p.

MILLIOLI, V. S.; SOBRAL, L. G. S.; SÉRVULO, E. F. C.; CARVALHO, D. D. **Biorremediação de solo impactado com óleo cru: avaliação da potencialidade da utilização de surfactantes**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, n.50, 95p, 2008 (Série Tecnologia Ambiental).

MULLIGAN, C. N. Environmental applications for biosurfactants. **Science Direct**. 183-198p. 2005.

NITSGHKE, M.; PASTORE, G. M. Biosurfatantes e aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, 772-776 p. 2002.

RIZZO, A. C. L., LEITE, S. G. F., SORIANO, A. U.; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S. **Biorremediação de solos contaminados por petróleo: ênfase em biorreatores**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, n. 37, 76p, 2006 (Série Tecnologia Ambiental).

RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F.; SORIANO, A. U. ; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S.; CUNHA, C. D. ROSADO, A. S.; LEITE, S. G. F. Petroleum- contaminated soil remediation in a new solid phase bioreactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 9, 1260–1267 p., 2010.

TAKETANI, N. F. **Influência do níquel na biorremediação de solo tropical multicontaminado com hidrocarbonetos de petróleo e na estrutura da comunidade microbiana**. Tese M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 93 p, 2010.

TELHADO, M.C.S.C.L. **Avaliação da biodisponibilidade de contaminante orgânico em solo**, Dissertação M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 124p, 2009.

TRINDADE, P.V.O. **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, 2002.

WRENN, BRIAN A.; VENOSA, ALBERT D. Selective enumeration of aromatic and aliphatic hydrocarbon degrading bacteria by a most-probable-number procedure. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 42, pp. 252-258. 1996.