

# **Avaliar o processo de atenuação natural de um solo argiloso contaminado artificialmente com óleo diesel**

**Fábio dos Santos Gonçalves**  
Técnico em química

**D.Sc. Andréa Camardella de Lima Rizzo**  
Orientadora

**Claudia Affonso Barros**  
Co-orientador, Mestre. Químico, M. Sc.

## **Resumo**

O presente trabalho teve como objetivo o auxílio ao desenvolvimento experimental de uma tese de mestrado. Os ensaios foram conduzidos em colunas de PVC, construídos de modo a simular uma área em campo, de 60 cm de altura e 22 cm de diâmetro, com 18 dm<sup>3</sup> de capacidade. Após a contaminação do solo com 10% (p/p) de óleo diesel puro (B0) e comercial metropolitano (B4), teve início a determinação da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), num período total de 60 dias com intervalos de 20 dias. O monitoramento do sistema de análises de HTP foi realizado pelas técnicas de Espectrometria na região do Infravermelho. O solo, artificialmente contaminado com óleo diesel puro (B0), obteve 14% de degradação de HTP após 60 dias de monitoramento; enquanto aquele contaminado com diesel comercial (B4) não foi possível determinar a degradação do contaminante devido, possivelmente, à metodologia aplicada para análise de HTP.

## **1. Introdução**

De acordo com o crescimento industrial, a poluição e a degradação ambiental crescem juntas. Em consequência, aumenta a preocupação dos especialistas e das autoridades, o que tem motivado a busca por medidas para prevenir a contaminação do ambiente ou remediar as áreas já afetadas.

A crescente contaminação por hidrocarbonetos derivados de petróleo (óleo diesel) tem sido destaque nas últimas décadas, principalmente em função da frequência com que os episódios de derramamentos são verificados e da gravidade com que o meio ambiente é afetado.

Os postos de combustíveis estão entre os principais contaminantes do solo, visto a maioria estar operando em condições de risco, em parte pela idade avançada dos tanques de armazenamento, isto é, superior a 25 anos (CETESB, 2010).

Nas últimas décadas, em virtude da escassez do petróleo e do aumento crescente da concentração de monóxido de carbono no ar atmosférico nos grandes centros urbanos, alguns países, entre eles o Brasil, passaram a buscar fontes de combustíveis alternativas, como o biodiesel.

Segundo a ANP, desde julho de 2009, o percentual de biodiesel adicionado ao diesel passou de 3% para 4%. A adição de biodiesel ao diesel pode diminuir os impactos ambientais negativos decorrentes de um vazamento, considerando que os aditivos provenientes de origem vegetal ou animal podem tornar os contaminantes mais biodegradáveis (MENEGETTI, 2007).

### **1.1. Objetivo**

O presente trabalho teve como objetivo o auxílio ao desenvolvimento experimental da tese de mestrado de Barros (2010), que buscou avaliar o processo de atenuação natural de um solo argiloso contaminado artificialmente, com óleo diesel puro (B0) e comercial metropolitano, contendo 4% de biodiesel (B4), em colunas de PVC. O monitoramento dos sistemas foi feito através de análises de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) realizadas pela técnica de Espectrometria na região do Infravermelho, utilizando o analisador Infracal.

## **2. Materiais e Métodos**

### **2.1. Solo**

O solo utilizado neste trabalho foi coletado em uma área sem histórico de contaminação, no município de Belford Roxo-RJ, e caracterizado como argiloso, sendo gentilmente cedido pela Dra Alcione Chagas Ribeiro (Petrobras). O solo foi peneirado em peneira de malha 10 mesh, depois homogeneizado e quarteado, sendo armazenado em porções de 25 kg em câmara fria (4°C) até o momento do uso.

### **2.2. Óleo Diesel**

Foi utilizado óleo diesel “puro” (B0), isto é, isento de aditivos e óleo diesel comercial metropolitano B4, o que indica seu conteúdo em biodiesel (4%). O combustível, fornecido pela REDUC/Petrobras, foi estocado em câmara fria a 4°C até o momento do uso.

### **2.3. Procedimento Experimental**

Os ensaios foram conduzidos em colunas de PVC, com 60 cm de altura e 22 cm de diâmetro, construídos de modo a simular o perfil do solo de uma área real. A avaliação microbiológica e da remoção do contaminante foi realizada ao longo de um período total de 60 dias com intervalos de 20 dias. A coluna era composta de 3 seções sobrepostas de 20 cm de altura cada, com a finalidade de possibilitar a coleta das amostras de solo em diferentes profundidades (Figura 1).



(a)

(b)

**Figura 1. Sistemas estáticos usados nos ensaios de biorremediação dos solos contaminados com diesel (B0) e diesel/biodiesel (B4). (a) vista frontal dos reatores, (b) base dos reatores mostrando as válvulas para escoamento do percolado.**

Em cada reator foram distribuídos 18 Kg de solo. Foram realizadas duas “baterias” de ensaios com duração de 60 dias cada. Na primeira etapa, o solo foi adicionado de água (40% da CRA) e, a seguir, contaminado com 10% (m/m) de diesel puro (B0). Na etapa seguinte, a contaminação do solo foi feita com 10% (m/m) de diesel comercial (B4).

Foram empregados 3 reatores de sacrifício em cada bateria de ensaios, com a finalidade de coletar amostras representativas de cada seção do reator, para cada um dos tempos monitorados (20, 40 e 60 dias). Assim, a cada 20 dias, um reator era sacrificado para a realização das análises microbiológicas, químicas e físico-químicas.

Para cada solo contaminado, foi também realizado um controle abiótico, cujo sistema foi sacrificado apenas em 60 dias de monitoramento. Nos controles abióticos foram utilizados solo, água e diesel estéreis.

Assim, para cada condição estudada, foram operados 4 reatores, totalizando 8 experimentos realizados. A descrição de cada sistema conduzido encontra-se na Tabela 1.

**Tabela 1. Descrição dos ensaios de biorremediação realizados em coluna de solo**

Experimento	Condição	Tempo (dias)
1	Solo + Diesel B0	20
2		40
3		60
4	Controle Abiótico(Solo + Diesel B0 + biocida)	60
5	Solo + Diesel B4	20
6		40
7		60
8	Controle Abiótico (Solo + Diesel B4 + Biocida)	60

Os ensaios foram mantidos à temperatura ambiente, em local refrigerado, ( $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) com ajustes periódicos de umidade apenas na parte superficial da coluna.

No solo, para cada condição experimental, tempo e profundidade foram feitas análises de:

- ✓ HTP;
- ✓ Contagem de bactérias (heterotróficas totais e hidricarbonoclasticas);
- ✓ Fitotoxicidade.

### 2.3.1 Análise de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP)

Para fins de avaliação da degradação do diesel no solo, foi feita a análise de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP). Essa análise foi realizada pela técnica de Espectrometria na região do Infravermelho, utilizando o analisador Infracal TOG/TPH, da marca Wilks Enterprise, modelo HART-T (Figura 2). O teor de HTP expresso em porcentagem para cada amostra analisada foi determinado através de curva de calibração previamente construída com o diesel puro (B0) e metropolitano (B4). (CETEM - IT 2008-005-00).



**Figura 2. Equipamento Infracal, modelo HART -T da Wilks Enterprise.**

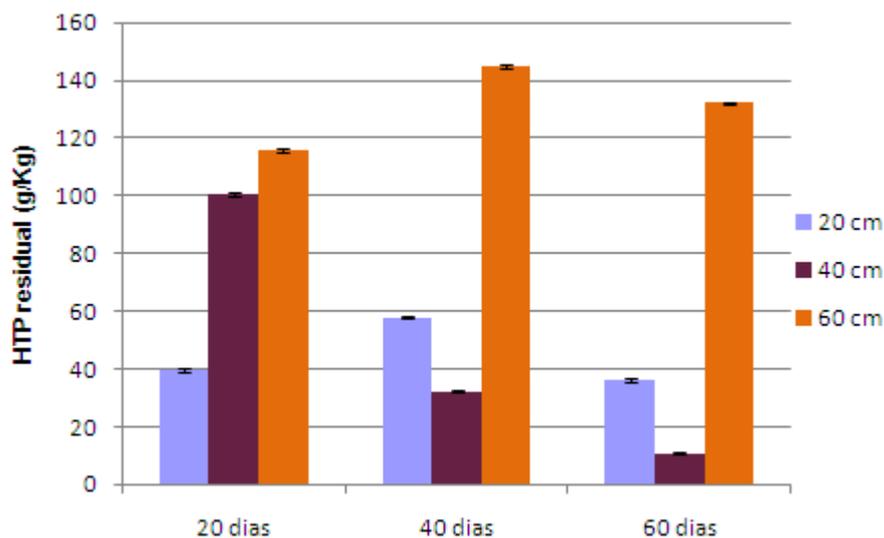
Através deste medidor portátil de OGT (óleos e graxas totais)/HTP (Figura 2), é possível quantificar os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Para tanto, as amostras de solo foram submetidas a secagem, maceração, extração com n-hexano PA padrão HPLC em ultrassom, centrifugação e análise de sobrenadante no Infracal. (RIZZO et al., 2008).

O teor de HTP nas amostras de solo, para posterior análise no Infracal, foi determinado através de uma extração exaustiva em ultrassom (método convencional). Após secagem a 60°C por 16 h, e maceração, adicionou-se 2 g de sulfato de sódio anidro (Sigma) ao solo contaminado, e submeteu-se ao ultrassom por 60 minutos, utilizando n-hexano (PA, mistura de isômeros - Tedia) como solvente. Posteriormente, depositou-se o extrato em n-hexano na superfície do cristal do aparelho e o solvente foi evaporado, deixando uma fina camada de óleo, que foi quantificada.

## 3. Resultados e discussão

### 3.1. Análise de HTP em solo contaminado com diesel “puro” (B0)

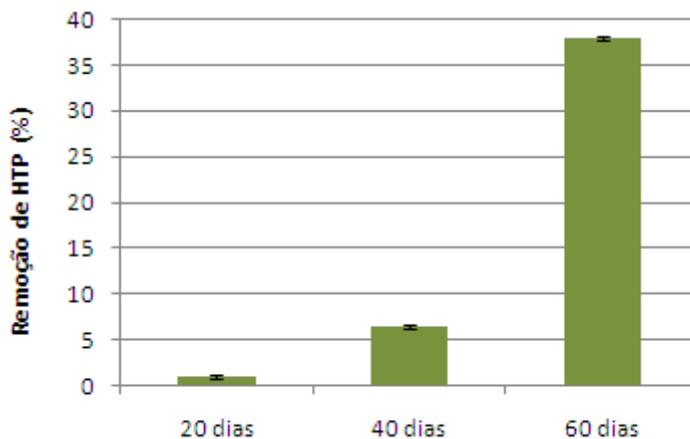
A figura 3 mostra a variação da concentração de HTP residual no solo contaminado com óleo diesel puro (B0), nos diferentes pontos monitorados, ao longo do tempo.



**Figura 3. Perfil de distribuição de HTP residual em solo contaminado com óleo diesel (B0) em função da profundidade e tempo.**

Decorridos 20 dias da contaminação, no solo oriundo da camada mais próxima à superfície (20 cm) foi evidenciada a menor concentração de HTP. Enquanto que, para o mesmo intervalo de tempo, os solos das camadas mais profundas (entre 40 cm e 60 cm) apresentaram concentração próxima. Por outro lado, na maior profundidade, não foi percebida qualquer redução do conteúdo de HTP, possivelmente em consequência da lenta percolação do óleo diesel pelas camadas do solo, acarretando a estagnação dos hidrocarbonetos mais recalcitrantes nas camadas mais profunda do solo.

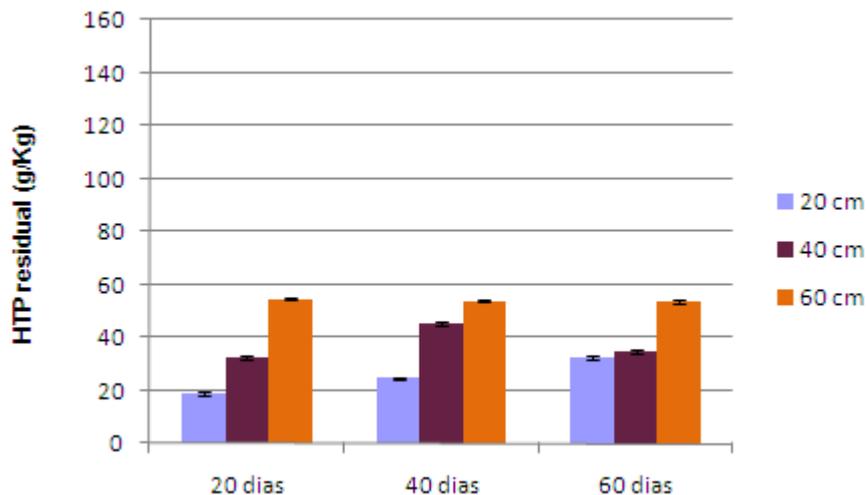
Para o solo contaminado apenas com óleo diesel puro (B0), a degradação total de HTP foi lenta, tendo início após 20 dias da sua contaminação. A remoção de HTP obtida no controle abiótico foi de 24%, atingindo, portanto, uma degradação de 14% ao final do monitoramento (Figura 4). Porém, de acordo com o perfil apresentado, a biorremediação tende a continuar.



**Figura 4. Monitoramento de HTP para solo contaminado com óleo diesel (B0).**

### 3.2. Análise de HTP em solo contaminado com diesel comercial (B4)

O perfil de distribuição de HTP residual do solo contaminado com óleo diesel comercial (B4) ao longo da coluna de solo e do tempo monitorado é apresentado na figura 5. Comparativamente ao perfil de HTP estabelecido para solo contaminado apenas com diesel (Figura 4) evidencia-se um comportamento diferenciado. Nos dois primeiros períodos, 20 e 40 dias, verifica-se um aumento gradativo de HTP ao longo do reator, sendo esse comportamento diferente em 60 dias, concentrando menos HTP na seção intermediária do reator. Para a metodologia aplicada na quantificação de HTP, foi utilizado o aparelho, Infracal, cuja eficiência foi comprovada no trabalho realizado por Telhado (2008), para a análise em óleo cru. A partir disso empregou-se essa técnica para a quantificação de HTP em diesel puro (B0) e em diesel com 4% de biodiesel (B4), já que estes caracterizam-se por conter hidrocarbonetos derivados de petróleo. Foram observados resultados inconsistentes para análise com diesel comercial (B4), possivelmente pelo fato da presença do biodiesel ao diesel, sendo portanto descartada essa análise.



**Figura 5. Perfil de distribuição de HTP residual em solo contaminado com óleo diesel (B4) em função da profundidade e do tempo.**

## 4. Conclusão

Para a análise de diesel puro, foram obtidos resultados condizentes em todo o trabalho, alcançando um valor de biodegradação de 14% em 60 dias. Para o diesel comercial (B4), foram observados resultados inconsistentes, sendo portanto descartada essa análise.

## 5. Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus e a minha família, agradeço também a oportunidade de bolsa PCI, além de todo o pessoal do CETEM que colaborou na execução do trabalho.

## 6. Referências bibliográficas

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM. IT 2008-005-00: **Guia rápido para uso do analisador de TOG/HTP por infravermelho, infracal, em amostras de solo.** Instrução de trabalho, 2008.

**CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.** Secretaria do estado do meio Ambiente. São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>, pesquisado em Agosto 2009.

MENEGHETTI, L. R. R. (2007) **Bioremediação na descontaminação de solo residual de basalto contaminado com óleo diesel e biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) Faculdade de Engenharia e Arquitetura, UPF, Passo Fundo, RS, 112p.

RIZZO, A. C. L. *et al.* **Guia Rápido para uso de analisador de TPH por Infracal em amostras de solo.** Instrução de Trabalho elaborado para o CETEM/MCT, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2008.

SARKAR, D.; FERGUSON, M.; DATA, 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.

BARROS, C. A. **Monitoramento da Atenuação Natural de Solos Artificialmente Contaminados com Óleo Diesel B0 e B4.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 80p. 2010.