

Avaliação da potencialidade da utilização de dois surfactantes em solo co-contaminado com óleo cru e metais pesados Cu^{2+} e Zn^{2+}

Paula Geandra Coutinho Aragão de Carvalho
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Valéria Souza Millioli
Orientadora, Engenharia Química, M. Sc.

Resumo

Numa co-contaminação entre metais pesados e petróleo, a biodegradação do óleo fica prejudicada devido à presença de metais pesados. No entanto, é possível minimizar este problema adicionando-se surfactantes, que são capazes de complexar e/ou dessorver o metal colaborando para aumentar a degradação do óleo. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi analisar dois tipos de surfactantes (um químico e outro biológico) num solo co-contaminado em laboratório com metais pesados (Zn^{2+} e Cu^{2+}) e óleo cru. Para este fim, foi realizado um planejamento experimental $2^{(4-1)}$ que consistiu em 8 experimentos em duplicata. Verificou-se que para obtenção de maior índice de biodegradação foi necessário maior concentração de biosurfactante e menores concentrações de Zinco, Cobre e Tween 80, obtendo-se uma biodegradação em torno de 38% em 40 dias.

1.Introdução

A biodegradação é um método atrativo para a remediação de solos contaminado com hidrocarbonetos de petróleo devido sua viabilidade econômica. Este método biológico baseia-se no fato de que os microrganismos têm a possibilidade de metabolizar compostos químicos. Tanto o solo quanto às águas subterrâneas contêm elevado número de microrganismos que gradualmente se adaptam às fontes de energia e de carbono disponíveis.

Cargas elevadas de metais pesados podem resultar na diminuição da biomassa microbiana presente originalmente no solo, redução da viabilidade populacional bacteriana e a inibição da mineralização das substâncias. Neste contexto, os surfatantes têm demonstrado potencial aplicação na biodegradação de hidrocarbonetos de sistemas ambientais contaminados. A eficácia da biodegradação é demonstrada a partir da remoção de metais pesados e da melhora na biodegradação do óleo, visto que os problemas relativos à baixa solubilidade em água, a alta fixação e a pequena transferência desses poluentes da fase sólida para a fase aquosa são minimizados quando os surfatantes são utilizados em concentrações iguais ou superiores aos valores da CMC (Concentração Micelar Crítica) de cada.

2.Objetivo:

O objetivo do presente trabalho é avaliar a adição dois tipos de surfatantes (um químico e outro biológico) num solo contaminado com óleo cru com diferentes concentrações dos metais zinco e cobre, através de um planejamento experimental $2^{(4-1)}$, visando o aumento dos índices de biodegradação do óleo cru.

3. Metodologia:

3.1. O solo :

O solo estudado neste trabalho é proveniente da região nordeste do Brasil e foi escolhido devido as suas características argilosas. Inicialmente foram feitos o quarteamento e peneiração do solo para retirar o material grosseiro. A caracterização foi feita seguindo as normas da ABNT, sendo ainda verificada a granulometria e a determinação dos nutrientes presentes no solo; determinação do teor de Óleos e Graxas (O&G) ; teor de Matéria orgânica do solo; pH do solo; determinação da capacidade de retenção de líquido; contagem de microrganismos heterotróficos totais e degradadores do óleo cru. A Tabela 1 mostra as características do solo.

Tabela 1. Características do solo virgem (sem contaminação) e do solo após a contaminação.

Parâmetro	Teor no Solo Virgem	Teor no Solo Contaminado	Parâmetro	Teor no Solo Virgem	Teor no Solo Contaminado
N	0,13 g/kg	0,23 g/kg	Densidade	1,3 g /mL	1,2 g /mL
P	0,15 g/kg	0,13 g/kg	Matéria orgânica	1,7%	5,8%
Silte*	14%	—	pH	6,8	6,4
Areia*	75%	—	Argila*	11%	—

* Resultados foram cedidos pelo laboratório de geotecnia ambiental da COPPE.

3.2. Surfactantes:

Foram escolhidos dois tipos de surfatantes com base em trabalhos anteriores: um biossurfactante do tipo ramnolipídio e um surfactante químico (Tween-80). Foi escolhido um biossurfactante do tipo ramnolipídio devido a sua capacidade de complexar o metal pesado na forma livre dentro da solução, além da capacidade de aumentar os índices de biodegradação do óleo. O Tween-80 foi escolhido, devido a sua alta capacidade de aumentar os índices de biodegradação do óleo.

3.3. Metais pesados:

Os metais pesados escolhidos foram zinco e cobre. Os sais utilizados para adição de Zn^{+2} e Cu^{2+} foram $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ e $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ respectivamente. As concentrações de Zn e Cu para contaminação do solo foram baseadas nos dados da literatura (MULLIGAN *et al.* 2005; MASLIN & MAIER ; 2000).

4. Desenvolvimento:

4.1. Planejamento experimental fracionário $2^{(4-1)}$ e ensaios de biodegradação:

4.1.1. Planejamento experimental fracionário $2^{(4-1)}$:

Este planejamento teve como objetivo investigar as a adição de Zinco, Cobre, e de dois surfatantes, sendo um biológico (ramnolipídio) e outro químico não iônico (Tween 80). O planejamento fatorial fracionário consistiu em

8 experimentos em duplicata, totalizando em 16 experimentos. A Tabela 2 mostra os fatores e os níveis avaliados no planejamento experimental $2^{(4-1)}$.

Tabela 2. Fatores avaliados para verificação da remoção de Óleos e Graxas contidos no solo, empregando planejamento fatorial fracionário $2^{(4-1)}$.

FATORES	NÍVEIS	
	Nível (+1)	Nível (-1)
Zinco	1000 mg/kg	500 mg/kg
Cobre	200 mg/kg	100mg/kg
Biossurfactante	20g/kg	10g/kg
Tween-80	5 g/kg	0,5 g/kg

4.1.2 . Ensaio de biodegradação:

Nestes ensaios foram pesados 200g de solo seco contaminado com óleo cru em células de tratamento com capacidade de 650mL, sendo os nutrientes corrigidos através da adição de nitrato de amônio (NH_4NO_3) e fosfato de potássio dibásico (KH_2PO_4). A umidade foi ajustada para 50% da capacidade de campo. A relação nutricional utilizada foi C:N:P = 100: 15: 1 que foi a relação ótima determinada em ensaios anteriores (OLIVEIRA, 2005). As células foram colocadas em estufa à 300C durante 40 dias, sendo retirados periodicamente para aeração e ajuste de umidade. A Tabela 3 mostra a matriz padrão do planejamento experimental.

Tabela 3. Matriz padrão para os experimentos conduzidos no planejamento fatorial completo $2^{(4-1)}$.

EXPERIMENTOS	NÍVEIS DOS FATORES			
	Zinco	Cobre	Biossurfatante	Tween-80
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1

4.3 - Verificação do ponto intermediário do planejamento:

Estes ensaios foram avaliados com pontos intermediários dos fatores do planejamento experimental. Os ensaios foram conduzidos conforme relatado no item 4.2 e as concentrações de surfactantes e metais pesados utilizadas nestes ensaios são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. níveis intermediários dos fatores do planejamento experimental

FATORES	NÍVEL INTERMEDIÁRIO
Zinco	750mg/kg
Cobre	250 mg/kg
Biossurfactante	15g/kg
Tween-80	2,75 g/kg

5. Resultados e discussão:

5.1. Avaliação da utilização de surfatantes na biorremediação de solo co contaminado com óleo cru e metais pesados Cobre e Zinco:

Verificou-se no planejamento explicitado acima que a biodegradação do óleo nos diferentes tratamentos gerados pela matriz padrão variaram de 15,5 a 38,6 % (Tabela 5). Depois de conduzidos os ensaios, estes apresentaram diferentes respostas nos níveis e fatores estudados, havendo a necessidade de uma análise estatística para se compreender melhor os resultados obtidos. A análise estatística determinou uma regressão linear com um coeficiente de correlação de 0,93 significando que cerca de 93 % da variação total era explicada pela regressão com um intervalo de confiança de 95%.

Para verificar se os efeitos eram ou não significativos sobre a biodegradação do óleo foi utilizado o teste t de Student. Um valor tabelado para o t de Student de 2,447 foi obtido, admitindo-se um nível de significância de 95% e 8 graus de liberdade. A partir deste valor, avaliou-se se os efeitos eram ou não significativos. Estas análises são melhores visualizadas utilizando-se o Gráfico Pareto (Figura 1), que indicou que para melhor biodegradação do óleo necessita-se de maior concentração de biossurfactante e menores concentrações de Zinco, Cobre e Tween-80.

Tabela 5: Resultados referentes à eficiência de remoção dos O&G do solo no planejamento experimental fracionário 2⁽⁴⁻¹⁾.

ENSAIOS	FATORES				
	Zinco	Cobre	Biossurfactante	Tween-80	Remoção de O&G (%)
1	-1	-1	-1	-1	32,4 ±1,61
2	1	-1	-1	1	15,5 ±2,36
3	-1	1	-1	1	19,7 ±2,79
4	1	1	-1	-1	21,4 ±3,29
5	-1	-1	1	1	37,1 ±1,7
6	1	-1	1	-1	38,6 ±4,2
7	-1	1	1	-1	33,4 ±2,79
8	1	1	1	1	29,5 ±1,12

Nenhuma interação se mostrou estatisticamente significativa, entretanto serão observadas através de gráfico de cubo as interações entre o biossurfactante do tipo ramnolípido e os respectivos metais. Verifica-se que, estatisticamente, é possível obter cerca de 38% de remoção do óleo quando são utilizados o biossurfactante na maior concentração (20g/kg), o cobre na menor concentração (500 mg/kg) e o zinco em sua menor concentração (100mg/kg). Estudos demonstram que altas concentrações de metais pesados inibem o processo de biorremediação, dessa forma, entende-se melhor porque o planejamento indicou a utilização de baixas concentrações desses metais pesados.

Foram analisados também os ensaios com os fatores intermediários fornecidos pelo planejamento experimental. Verifica-se que ao se trabalhar com os fatores nas concentrações intermediárias atingiu-se um maior percentual de remoção de O&G (45,5%), indicando que as concentrações intermediárias dos surfactantes foram positivas para o processo de biorremediação. Aos 20 dias de experimentos houve um pico de crescimento dos microrganismos, observando-se uma queda após 40 dias, entretanto, com uma população um pouco maior que a inicial, indicando a possibilidade de ação desses microrganismos além dos 40 dias avaliados neste trabalho. Segundo SINGH e CAMEOTRA (2004), os surfatantes aniônicos são mais efetivos quando os metais são agentes a serem seqüestrados, sendo, dessa forma, os ramnolípídios são mais eficazes na remoção de cobre, zinco onde há co-contaminação com hidrocarbonetos de petróleo.

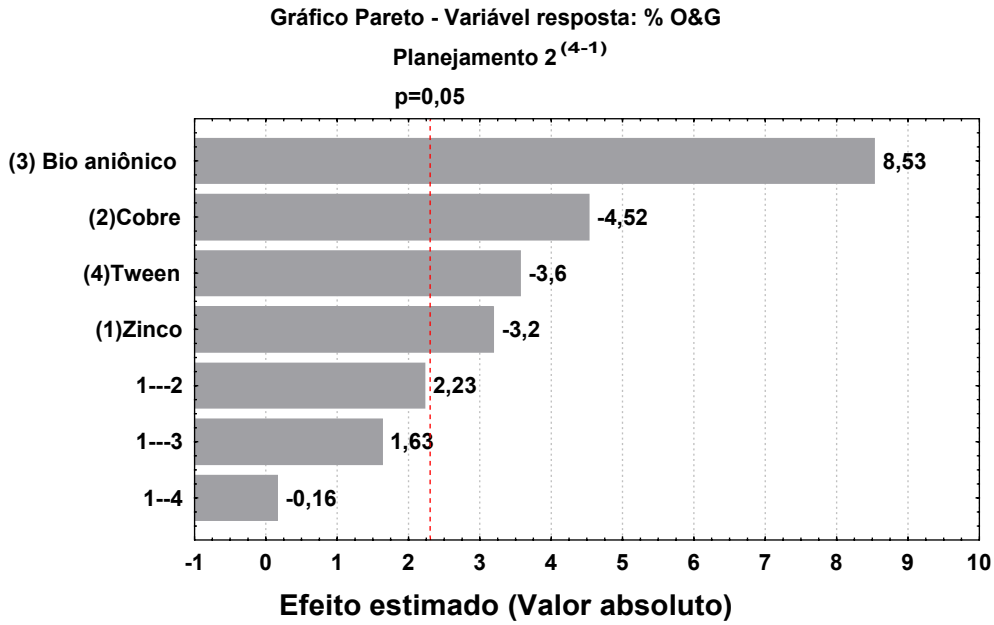


Figura 1. Gráfico Pareto para a eficiência de remoção dos O&G.

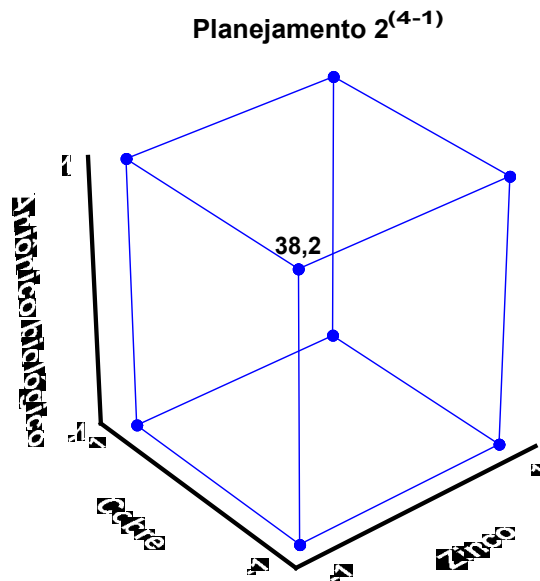


Figura 2 – Interação entre os parâmetros Biossurfactante---Zinco---Cobre

Tabela 6. Remoção de Óleos e Graxas (O&G) dos pontos intermediários do planejamento experimental 2⁽⁴⁻¹⁾

REMOÇÃO DE O&G (%)	CONTAGEM DE MICROGANISMOS					
	Bactérias Heterotróficas totais			Bactérias degradadoras de óleo cru		
	INICIAL	20 DIAS	40 DIAS	INICIAL	20 DIAS	40 DIAS
45,5 ± 0,0707	2,0 X10 ⁶	2, 5 X10 ¹²	3,7 X10 ⁸	1,7 X10 ⁵	1,8X10 ⁹	< 4,5 X10 ⁸

6- Conclusões:

A utilização do biossurfactante do tipo ramnolipídio foi eficaz para aumentar os índices de biodegradação de um solo contaminado com óleo cru, zinco e cobre. Através do gráfico pareto pôde-se observar que o biossurfactante em maior concentração foi essencial para aumentar os índices de biodegradação, apresentando um biodegradação de aproximadamente 40% após 40 dias de experimento. A utilização de outro surfactante (Tween-80) não foi eficaz para que aumentasse os índices de biodegradação do óleo, segundo análise estatística. A utilização dos fatores em seus níveis intermediários contribuiu para o aumento de remoção de óleos e graxas.

8.Agradecimentos:

Ao CETEM, ao CNPq e a Petrobras.

9 . Bibliografia:

BANAT, I.M. Potential commercial application of microbial surfactants. Appl. Microbial Biotechnol. vol. 53, pp. 495-508. 2000.

MASLIN, P.M.; MAIER,R.M. Rhamnolipids enhanced mineralization of phenathrene in organic metal co-contaminated soils. Bioremediation Journal, vol. 4, pp. 295-308. 2000.

MULLIGAN, C.N. Environmental applications for biossurfactants. Environmental Pollution. vol.133, pp.183-198. 2005

OLIVEIRA, F. R. Utilização da técnica de bioestímulo, avaliando-se parâmetros como relação nutricional e umidade na biorremediação de solo contaminado com óleo cru. In: XIII Jornada de Iniciação científica (Pesquisa) – Centro de Tecnologia Mineral, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Orientadora: Valéria Souza Millioli

SINGH, P. & CAMEOTRA, S.S. Enhancement of metal bioremediation by use of microbial surfactant. Biochemical and biophysical research communication. vol. 319, pp. 291-297. 2004.