

ATENUAÇÃO NATURAL DE SOLO BRASILEIRO CONTAMINADO POR PETRÓLEO.

Pedro Felix da Silva Neto¹ – pfelix@cetem.gov.br

Renata Matta dos Santos¹ - rduino@cetem.gov.br

Andréa Camardella de Lima Rizzo¹ - arizzo@cetem.gov.br

¹Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais, Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia. Av. Pedro Calmon, nº900. Cep: 21941-908.

RESUMO

A biorremediação é um processo baseado na degradação dos contaminantes através da atividade de microrganismos presentes no solo. A degradação desses compostos orgânicos é favorecida em condições adequadas de concentração de nutrientes, umidade, pH, temperatura e aeração. Além desses fatores, informações sobre a concentração residual do óleo, densidade populacional de microrganismos degradadores e seu potencial para a biodegradação, são fundamentais para obter-se condições otimizadas no processo de biodegradação.

O processo de atenuação natural de um poluente orgânico do solo ocorre sem adequação de qualquer condição ambiental, devido ao processo de adaptação natural da microbiota nativa do solo impactado. Esses microrganismos utilizam o composto orgânico poluente como fonte de carbono, ocasionando, assim, uma redução da sua concentração ao longo do tempo. O tempo envolvido no processo de atenuação natural costuma ser bastante longo (meses ou anos).

Neste trabalho, foi simulado um processo de atenuação natural de um solo proveniente da região Nordeste do Brasil, artificialmente contaminado com 5% e 10% peso/peso de petróleo cru. O objetivo do trabalho foi acompanhar o processo de atenuação natural do contaminante orgânico presente no solo. Os solos contaminados por petróleo ficaram expostos a variações climáticas naturais durante 13 meses. Nesse período, foram realizados o monitoramento da concentração microbiana nos solos estudados através da técnica *pour-plate* (UFC/g de solo) e do número mais provável (NMP) e, bem como o acompanhamento da remoção de óleos e graxas (OG) por gravimetria e a concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) por cromatografia gasosa. Os resultados mostram que ao final do processo de atenuação natural a concentração de óleo removido no solo foi de 60% e 40% para os solos com concentração com 5 e 10% p/p de petróleo, respectivamente.

Palavras-chaves: biorremediação, atenuação natural, petróleo.

ABSTRACT

Bioremediation is a process based on contaminant degradation through the microbial population present in the soil. The degradation of organic compound is favored in specific condition, such as, nutrient concentration, moisture, temperature and aeration. Perhaps, information about oil residual concentration, microbial population (density and diversity) and its capacity for oil degradation, are fundamental to obtain optimized conditions on biodegradation process.

The organics compounds natural attenuation process soil occurs with out any artificially interference in environmental conditions, as a result of natural adaptation process of native microbial population. Those

microorganisms use the organics as carbon as a feed source and, as a consequence, occur the reduction of oil concentration through the time. The overall time of the process encompasses months or years.

In the present work were simulated the natural attenuation process of organic compounds in soil from the Northeast Brazil region. These soils were artificially polluted with petroleum in proportion of 5% and 10% w/w. The aim of this work was monitoring the natural biodegradation process. The polluted soils were exposed to environment along 13 months. During this period was monitored the microbial population using *pour-plate* (CFU/ g de solo) technique and most probable number (MPN), oil grease concentration by gravimetric technique, and total petroleum hydrocarbons concentrations (TPH) using gas chromatography technique. These results shows that, at the end of natural process attenuation oil concentration in soil decreases 60% and 40% for the polluted soils at 5% and 10%, respectively.

Key-words: Bioremediation, natural attenuation and petroleum.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao aumento da dependência energética mundial baseada em recursos não-renováveis e em estado de escassez, como é o caso do petróleo, tem-se como consequência o aumento de exploração e possibilidade de ocorrência de impactos ambientais. Para solucionar problemas ambientais de origem orgânica é reconhecido que a aplicação de processos biológicos envolvendo microrganismos é uma das técnicas mais eficientes e baratas, principalmente no tratamento de solo contaminado por petróleo.

A biorremediação é um processo que se baseia na utilização da população microbiana com a capacidade de decompor ou degradar compostos orgânicos (Bernoth, 2000). Neste tratamento a degradação dos compostos orgânicos está diretamente ligada a atividade microbiana presente no solo contaminado. Durante o processo de remediação algumas dificuldades são encontradas, dentre as quais se encontram a diversidade microbiana, a heterogeneidade ambiental e a variação de alguns parâmetros críticos (umidade, pH, temperatura, atividade microbiana e biodisponibilidade de nutrientes) (Vogel, 1996). O sucesso da biorremediação depende do nível de adaptação genética metabólica da população microbiana no ambiente (Devinny and Chang, 2000). Além desses fatores, informações sobre a concentração residual do óleo, densidade populacional de microrganismos degradadores e seu potencial para a biodegradação, são fundamentais para obter-se condições otimizadas no processo de biodegradação (Bento *et al.*, 2005). A Biodegradação de hidrocarboneto de petróleo é um processo complexo que depende da natureza e quantidade de óleo presente no solo (Bassam, 2005).

Atenuação natural é a redução da toxicidade de um contaminante, sem intervenção humana, devido a exposição do solo a aspectos físicos e biológicos (Kate, 2005). O processo de atenuação natural de um poluente orgânico do solo ocorre sem adequação de qualquer condição ambiental, devido ao processo de adaptação natural da microbiota nativa do solo impactado. Esses microrganismos utilizam o composto orgânico poluente como fonte de carbono, ocasionando, assim, uma redução da sua concentração ao longo do tempo. O tempo envolvido no processo de atenuação natural costuma ser bastante longo (meses ou anos). Dentre as alternativas tecnológicas existentes para o tratamento *ex-situ* de solos contaminados destaca-se, particularmente, o tratamento biológico (biorremediação) em biopilhas ou em biorreatores. Segundo Alexander(1999), ambos os processos apresentam como principal vantagem a redução do tempo de degradação do contaminante quando comparada ao processo de atenuação natural. A bioremediação pode ser estimulada através da adição de nutrientes e aeração no solo (bioestimulação) ou pela inoculação de um consórcio microbiano na matriz do solo (bioaumento) (Bento, 2005), proporcionando maior performance na biodegradação do petróleo no solo pelos microrganismos.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi acompanhar o processo de atenuação natural de solos contaminados por petróleo, para posterior comparação com os resultados obtidos em ensaios de biorremediação realizados em biopilhas e/ou biorreatores e comprovar a eficácia dos últimos como forma de aceleração da degradação do óleo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostras de solo empregadas

Neste trabalho, foram utilizadas amostras de solo proveniente da região Nordeste do Brasil, contaminadas em laboratório por óleo cru proveniente de um campo de exploração localizado na mesma região. As principais características do solo empregado encontram-se listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características do solo não contaminado empregado nos ensaios.

Parâmetro	Teor no Solo Não Contaminado
N (g/kg)	1,3
P (g/Kg)	0,15
Silte	14%
Areia	75%
Argila	11%
Matéria orgânica	1,7%
pH	6,8
Capacidade de campo	34%

3.2. Preparo das amostras e monitoramento do teste de atenuação natural

O teste de acompanhamento do processo de atenuação natural foi realizado em microcosmos (caixas de acrílico) com capacidade de 20 litros (40 x 25 x 20 mm) com fundo perfurado, permitindo o escoamento da água da chuva evitando a saturação do solo pela água. Em ambas as caixas foram adicionadas uma camada de brita, uma camada de areia de filtração e uma nova camada de brita buscando evitar o arraste da fração mais fina do solo contaminado (fração silte+argila) durante a intemperização. Tais caixas foram apoiadas em caixas de polietileno com o objetivo de recolher a água percolada da chuva. A quantidade de solo adicionados nas caixas para intempérie foram de 5Kg onde simulou-se uma contaminação de 5 e 10% de petróleo. Os sistemas foram deixados ao ar livre em área aberta da usina piloto do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) de forma que os solos contaminados fossem expostos às variações climáticas naturais.

A coleta das amostras de solo para posterior análise dos microrganismos heterotróficos totais, microrganismos degradadores e determinação do teor de óleos e graxas, foi realizado semanalmente. Diariamente, as condições climáticas do local do experimento foram monitoradas.

3.5. Quantificação dos microrganismos Heterotróficos Totais

A quantificação de microrganismos heterotróficos totais seguiu metodologia adotada por Trindade (2002), descrita a seguir: 5g de solo foram adicionados em 50mL de solução salina (NaCl 0,9%) e fez-se a extração em *shaker* por 1 hora à 25°C e 150rpm. A partir do extrato obtido, fez-se sucessivas diluições na razão extrato:solução salina de 1:9. Após, realizou-se o plaqueamento em meio orgânico - TSA pela técnica de *pour-plate*, adicionando 0,1mL das diluições adequadas nas placas. Incubou-se por 48 horas em estufa a 30°C e contou-se o número de unidades formadoras de colônias (resultados expressos em UFC/g solo).

3.3. Quantificação dos microrganismos Degradadores

A quantificação dos microrganismos degradadores foi feita utilizando a técnica do Número Mais Provável (NMP) (Trindade, 2002). As etapas de extração e diluição foram idêntica às descritas no item anterior. Em seguida, 0,1 mL das diluições foram adicionados nos poços das placas de NMP contendo 1,8 mL de meio mineral cada. Então, foram adicionados 10µL de óleo cru (0,5% v/v) como sendo a única fonte de carbono e energia presentes.

3.4. Análise do teor de óleos e graxas

O teor de óleos e graxas nas amostras de solo foi determinado através do método gravimétrico, onde dois gramas de solo contaminado foram extraídos no ultra-som, utilizando o n-hexano como solvente, conforme descrito no método IT2003-001-00, registrado na biblioteca do CETEM. O extrato orgânico obtido foi concentrado em rotoevaporador e, em seguida, levado à secura em concentrador de amostras com purga de nitrogênio.

3.5. Remoção de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)

Amostras do solo contaminado foram removidas do interior dos microcosmos, secas em estufa a 60°C por 16 horas, maceradas, homogêneas e encaminhadas para análise de HTP no laboratório da PETROBRAS/CENPES/PDEDS/BTA. A metodologia de quantificação de HTP adotada foi baseada no método USEPA 8015B, empregando a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/FID).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Quantificação dos Microorganismos Heterotróficos Totais e Degradares de Óleo Cru.

O controle da população microbiana presente no solo durante o tratamento é mostrado na figura I.

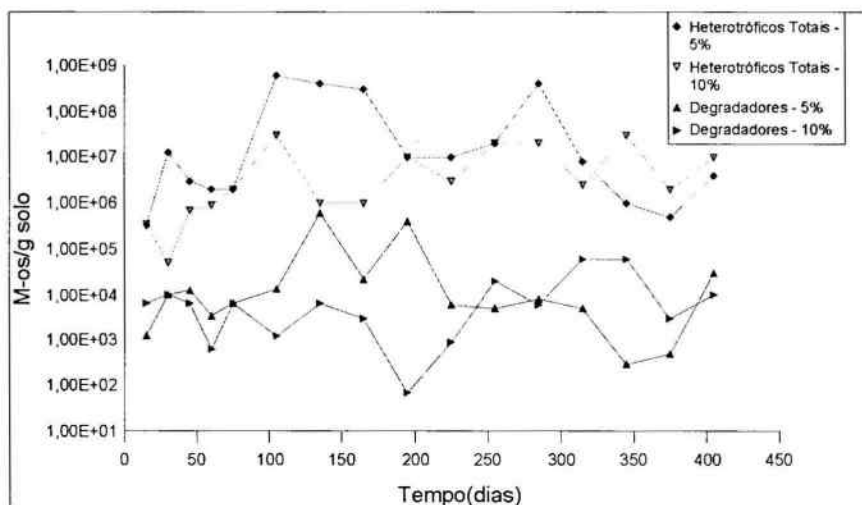


Figura I. Curva do comportamento dos microorganismos heterotróficos totais e degradadores de óleo cru ao longo do teste no solo com 5 e 10% de contaminação.

Observa-se na figura I que tanto para microorganismos heterotróficos quanto para degradadores não houve uma variação significativa nas suas respectivas populações, indicando que houve uma adaptação da microbiota nativa na presença do contaminante.

4.2. Remoção de Óleos e Graxas

O monitoramento do teor de óleos e graxas realizado ao longo do teste é apresentado na figura 2.

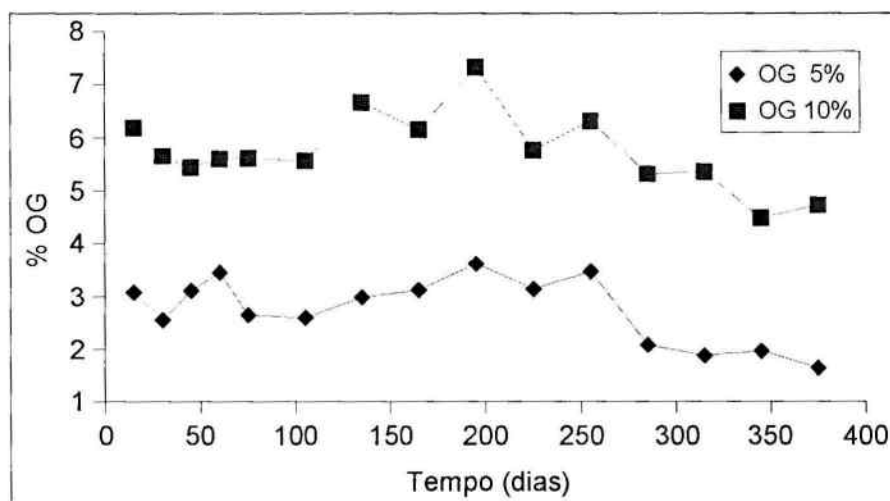


Figura II. Curva do teor de óleos e graxas (OG) durante o teste com 5 e 10% de contaminação no solo.

O decaimento mais acentuado da concentração de óleos e graxas ocorre após 285 dias do início do teste, tanto para o solo contaminado com 5% como para o solo contaminado com 10% de petróleo. Ao final do tratamento observou-se uma queda do teor de óleos e graxas de 47 e 27% para os solos com 5 e 10% de óleo, respectivamente. Presumindo-se com os resultados que quanto maior a concentração do contaminante no solo, mais difícil será a adaptação dos microorganismos, dificultando biodegradação do poluente orgânico.

4.3. Remoção de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP)

A remoção de HTP foi acompanhada durante toda intemperização do solo conforme mostra a figura 3 que diz respeito o solo contaminado com 5% e 10% de petróleo.

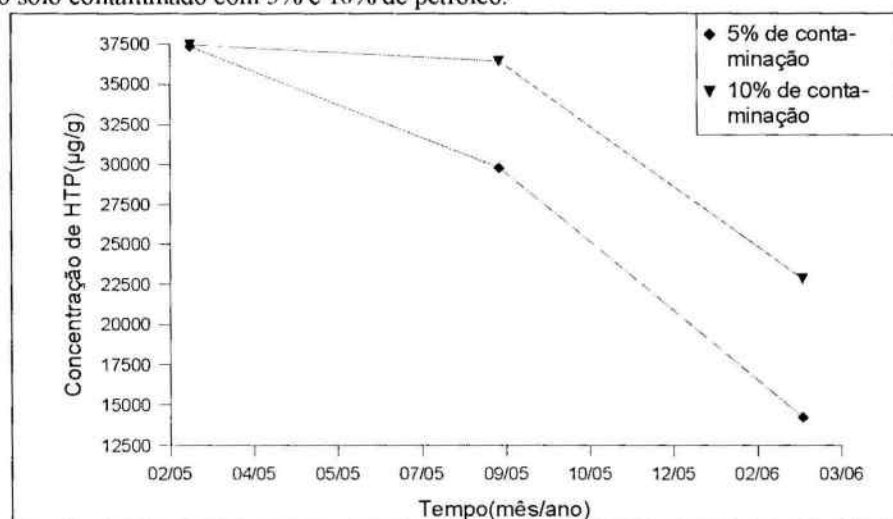


Figura 3. Curva do decaimento da concentração de TPH (mg / g) ao longo do teste de biorremediação para as amostras contaminadas com 5 e 10% de petróleo.

Na figura 3, os solos contaminados com 5% e 10% de petróleo apresentaram uma redução na concentração de HTP de 60% e 40%, respectivamente, em relação à concentração inicial do contaminante. Segundo Bento(2004), esta redução de HTP pode ter ocorrido devido à volatilização, diluição associação a biodegradação do poluente devido a adaptação da microbiota nativa presente no solo. Nas figuras 4 e 5 são apresentados os cromatogramas referentes as amostra inicial e final do processo de atenuação natural contaminadas para ambas as condições testadas.

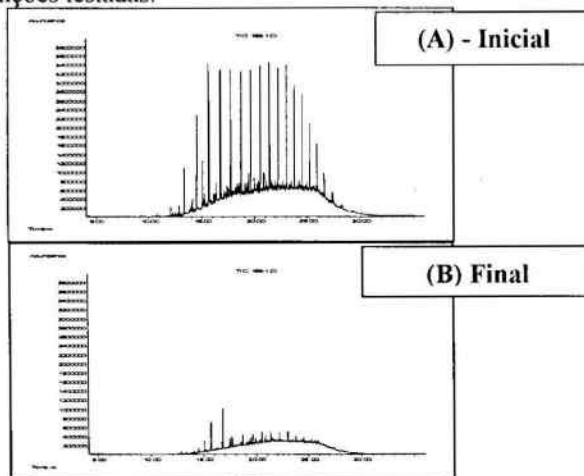


Figura 4. Cromatogramas referentes às amostras de solo com 5% de contaminação inicial(A) e final(B) do processo de atenuação natural.

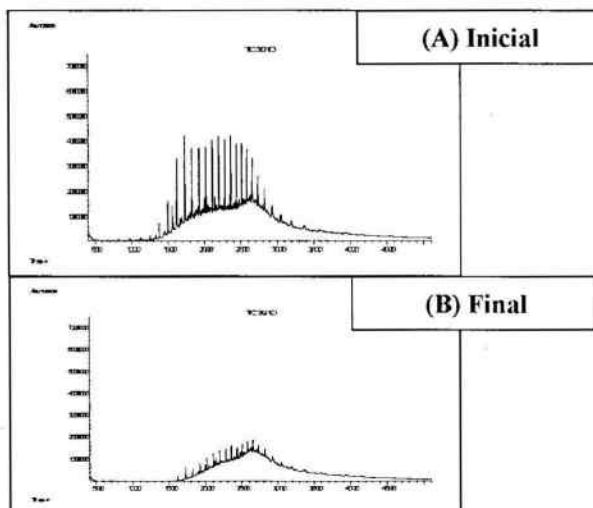


Figura 5. Cromatogramas referentes às amostras de solo com 10% de contaminação inicial(A) e final(B) do processo de atenuação natural.

Analisando os cromatogramas é possível verificar acentuada queda da concentração de HTP comparando-se as amostras iniciais e finais. Os resultados indicam que apesar de não haver intervenção humana, ocorre a atenuação natural, pois no solo encontrou-se uma condição biológica e física adequados a biodegradação dos compostos orgânicos ao longo do teste.

5. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos, a utilização de tratamento biológico, em especial o processo de atenuação natural, mostra-se bastante atrativos, visto que apenas os solos, contaminados com 5 e 10% de petróleo, em estado de intempérie alcançaram uma biodegradação de 60% e 40% de hidrocarbonetos totais de petróleo ao longo de 13 meses. Essa performance alcançada deve-se a adaptação microbiana, biodisponibilidade de nutrientes e parâmetros físicos ideais (pH, temperatura e umidade) presentes no solo impactado mesmo sem qualquer

intervenção humana. Assim a possibilidade de utilizar estratégias auxiliares (bioestímulo e o bioaumento) e sistemas biológicos (biopilhas e biorreatores) tornam-se bastante atrativas como forma de complementação do processo de atenuação natural.

7. REFERÊNCIAS

- Alexander, M. Biodegradation and Bioremediation. Academic Press, 2nd ed., San Diego, U.S.A., p 453, 1999.
- Bernoth, L.; Firth, I.; McAllister, P.; Rhodes, S. Biotechnologies for remediation and pollution control in the mining industry. Minerals & Metallurgical Processing, 17 (2), p 105-111, 2000.
- Bento, F. M., Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, bioestimulation and bioaugmentation. Bioresource Technology 96, p 1049-1055, 2005.
- Devigny, J., Chang, S.H., Bioaugmentation for soil bioremediation. In: Wisc, D.L., Trantolo, D.J. (Eds.), Bioremediation of Contaminated Soils. Marcel Dekker, New York, p. 465–488, 2000.
- Kate, M., “Natural attenuation and enhanced bioremediation of organic contaminants in groundwater” Environmental biotechnology in Biotechnology , p 16:246–253, 2005.
- Trindade, P.V.O. “Avaliação das Técnicas de Bioaugmentação e Bioestimulação no Processo de Biorremediação de Solo Contaminado por Hidrocarbonetos de Petróleo”. Tese MSc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, p 127, 2002.
- Vogel, Bioaugmentation as a soil bioremediation approach. Current Opinion in Biotechnology, Volume 7, Issue 3, p 311-316, 1996.