

Processo de Atenuação Natural Monitorada: Uma Opção no Tratamento de Solo Contaminado por Petróleo

Tatiane da Silva Moura
Estagiária Controle Ambiental, CEFET-Química

Andréa C. de Lima Rizzo
Orientadora, Eng^a química, M. Sc.

Resumo

Neste trabalho, foi simulado um processo de atenuação natural monitorada de um solo proveniente da região nordeste do Brasil, artificialmente contaminado por petróleo (5% e 10 % p/p). O objetivo do ensaio foi acompanhar o processo natural de degradação do contaminante no solo. Solos contaminados com dois diferentes teores de óleo foram expostos a variações climáticas naturais por 13 meses sendo realizado, nesse período, o acompanhamento da concentração de microrganismos (heterotróficos totais e degradadores de óleo), bem como do teor de óleos e graxas (OG). Complementarmente, para o solo contaminado com 5% de óleo, foi realizado o monitoramento bimensal do teor de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Os resultados obtidos indicam que a população microbiana nativa no solo impactado apresentou um crescimento inicial lento e gradual indicativo do processo de adaptação da mesma. Além disso, foi verificada uma remoção, ao final dos primeiros 405 dias de ensaio, de cerca de 53% no valor de OG para o solo contaminado com 5% de óleo e de 23% para o solo contaminado com 10% de óleo.

1. Introdução

Freqüentes derramamentos de petróleo nos solos brasileiros vêm motivando o desenvolvimento de novas técnicas para o tratamento de descontaminação destes, destacando-se a biorremediação como uma das mais promissoras (BERNOTH *et al.*, 2000).

A degradação biológica de compostos orgânicos, como os derivados de petróleo, é efetivamente alcançada somente quando são estabelecidas condições ambientais favoráveis, tais como concentração de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio), umidade, pH, temperatura e aeração. Além desses fatores, segundo BENTO *et al.* (2005), o conhecimento a respeito da concentração e do tipo do óleo contaminante, da densidade populacional de microrganismos degradadores e do seu potencial para a biodegradação são fundamentais para a otimização do processo de biodegradação.

Durante o processo de Atenuação Natural a degradação do poluente orgânico no solo ocorre sem adequação de qualquer condição ambiental. O processo de biodegradação ocorre devido a adaptação natural da microbiota nativa do solo à presença do contaminante. Esses microrganismos passam, então, a utilizar o composto orgânico poluente como fonte de carbono, ocasionando assim uma redução da sua concentração ao longo do tempo. Nesse sistema não só os processos biológicos estão envolvidos, mas também, processos físicos e químicos (lixiviação, volatilização) podem ser responsáveis pela redução da concentração do poluente.

O processo de atenuação natural monitorada tem sido adotado como uma alternativa de tratamento de áreas impactadas onde não existe o risco de migração do poluente e conseqüente contaminação do lençol freático. Acrescenta-se ainda o custo reduzido de manutenção do processo como um todo, sendo necessário apenas o custo com o monitoramento analítico. No entanto, o tempo envolvido no processo de atenuação natural costuma ser bastante longo (meses ou anos) o que inviabiliza, muitas vezes, a sua utilização. Dependendo da área contaminada, do tipo e da concentração do contaminante, torna-se necessária a remoção do solo impactado e encaminhamento do mesmo para tratamento ex-situ (fora do local onde ocorreu a contaminação). 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. Ambos os processos apresentam como principal vantagem a redução do tempo de degradação do contaminante quando comparada ao processo de atenuação natural (ALEXANDER, 1999).

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi aplicar o processo de atenuação natural monitorada no tratamento de dois solos contaminados por petróleo e verificar a eficácia do processo após um ano de monitoramento. Adicionalmente, os resultados obtidos deverão ser comparados com os resultados obtidos em ensaios realizados com os mesmos solos em biopilhas e/ou biorreatores, de forma a comprovar a eficácia dessas tecnologias 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 com 5 e 10% de 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%
Densidade do solo (g/mL)	1,3
pH	6,8

3.2- Sistema Experimental e Rotina de Monitoramento

O processo de atenuação natural foi simulado em microcosmos que consistiam de duas caixas de acrílico de 20 litros de capacidade total (40 x 25 x 20 mm) com fundo perfurado (tela) para permitir o escoamento da água de percolação proveniente da chuva.

No fundo de cada uma das caixas adicionou-se 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 condução dos ensaios. Tais caixas foram apoiadas em caixas de polietileno com o objetivo de recolher a água percolada de chuva, conforme registrado na Figura 1.



Figura 1. Sistema para acompanhamento do processo de atenuação natural monitorada.

Em cada caixa (microcosmo) foram adicionados 5Kg de solo contaminado em laboratório, sendo adotadas duas concentrações distintas de contaminação por óleo cru: 5 e 10% p/p, respectivamente. Os sistemas foram deixados ao ar livre em área aberta da usina piloto do CETEM de forma que os solos contaminados fossem expostos às variações climáticas naturais (temperatura alta e baixa, período de seca e de chuva, vento, etc).

A amostragem foi realizada de 15/15 dias até o terceiro mês e, em seguida, mensalmente até o final dos ensaios (13 meses ou 405 dias). No dia em que ocorria a retirada de amostras, realizava-se uma pequena homogeneização do conteúdo das caixas. Nas amostras coletadas foram realizadas quantificações de microrganismos heterotróficos totais e degradadores de petróleo, bem como do teor de óleos e graxas .

Em intervalos de 2 em 2 meses foram, adicionalmente, coletadas amostras do microcosmo que continha solo contaminado com 5% de óleo para quantificação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP CG/FID) no laboratório da gerencia de biotecnologia ambiental (BTA)/CENPES/Petrobrás. O mesmo monitoramento não pode ser realizado para a amostra com 10% de óleo por impossibilidade do laboratório em atender tal demanda.

3.3- Quantificação dos microrganismos Heterotróficos Totais

A quantificação de microrganismos heterotróficos totais seguiu metodologia adotada por TRINDADE (2002), onde 5g de solo foram adicionados em 50mL de solução salina (NaCl 0,9%) sendo seguida de 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 1:10. Após, realizou-se o plaqueamento em meio orgânico-TSA aplicando-se a técnica de *pour-plate*, adicionando 0,1mL das diluições adequadas nas placas. As placas foram incubadas por 48 horas em

estufa a 30°C e posteriormente contou-se o número de unidades formadoras de colônias, com auxílio de uma lente de aumento (resultados expressos em UFC/gsolo).

3.4- Quantificação dos microrganismos Degradadores

A quantificação da população microbiana degradadora foi realizada aplicando-se a técnica do Número Mais Provável (NMP) (TRINDADE, 2002). As etapas de extração e diluição foram idênticas as descritas no item anterior. Em seguida, 0,1 mL das diluições foram adicionados nos poços das placas de polietileno, utilizadas para estimativa do NMP, contendo 1,8 mL de meio mineral cada. Então, foram adicionados 10µL de óleo cru como única fonte de carbono e energia presentes. As placas foram então incubadas por 7 dias em estufa a 30°C sendo, em seguida, realizada a estimativa do NMP (resultados expressos em NMP/g solo).

3.5- 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 ultrassom, 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 a secar em concentrador de amostras com purga de nitrogênio.

4. Resultados e Discussão

Na Figura 2 (a), a seguir, são apresentados os resultados de contagem de microrganismos heterotróficos totais e degradadores de óleo obtidos para as amostras de solo coletadas de ambos os sistemas experimentais (5 e 10% de contaminação). Tais resultados indicam uma oscilação na concentração da população microbiana heterotrófica total ao longo do tempo, para ambas as condições, consequência do processo de adaptação da microbiota nativa à presença do contaminante e da oscilação natural das condições climáticas as quais as amostras foram submetidas (calor, frio, chuva, vento, etc).

A densidade populacional de microrganismos degradadores de óleo obtida em ambos os experimentos foi abaixo da esperada, representando menos que 1% da população heterotrófica total. Segundo TRINDADE (2002), a proporção de microrganismos degradadores em um solo contaminado por óleo cru varia de 1 a 10% em relação aos microrganismos heterotróficos totais. Já em ambientes não poluídos, geralmente tais organismos constituem menos de 1% da população microbiana. Este fato é devido a um crescimento seletivo da população dos microrganismos degradadores, quando a população microbiana é exposta a compostos orgânicos poluentes. O comportamento apresentado pela população degradadora nas duas condições testadas foi semelhante ao da população heterotrófica, variando ao longo dos 13 meses de ensaio.

Na Figura 2(b) são apresentadas as curvas representativas do acompanhamento da concentração de OG ao longo dos 13 meses de ensaio, para as duas condições testadas.

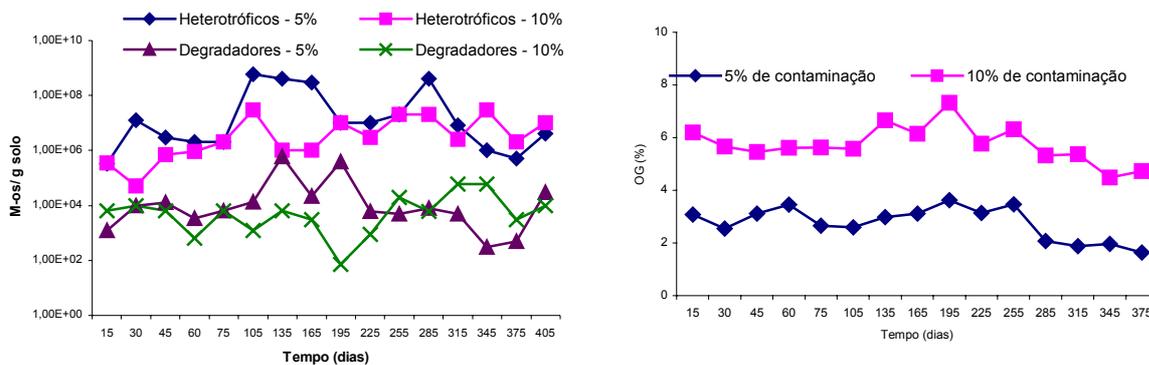


Figura 2: Monitoramento do experimento: (a) Resultados da contagem de microrganismos heterotróficos totais e degradadores, (b) Concentração de óleos e graxas.

Observa-se que, durante os oito primeiros meses, a queda da concentração de OG, para ambas as condições, ocorreu lentamente, acentuando-se nos últimos cinco meses de ensaio. Ao final dos 13 meses (405 dias) de monitoramento obteve-se uma redução de cerca de 50% na concentração inicial de óleo para o solo inicialmente contaminado com 5% e de 23% para o solo contaminado com 10%.

O monitoramento complementar da concentração de HTP no microcosmos contaminado com 5% de óleo indicou uma redução de cerca de 65% da concentração do poluente, o que pode ser evidenciado nos cromatogramas apresentados na Figura 3 (a e b – início e fim, respectivamente).

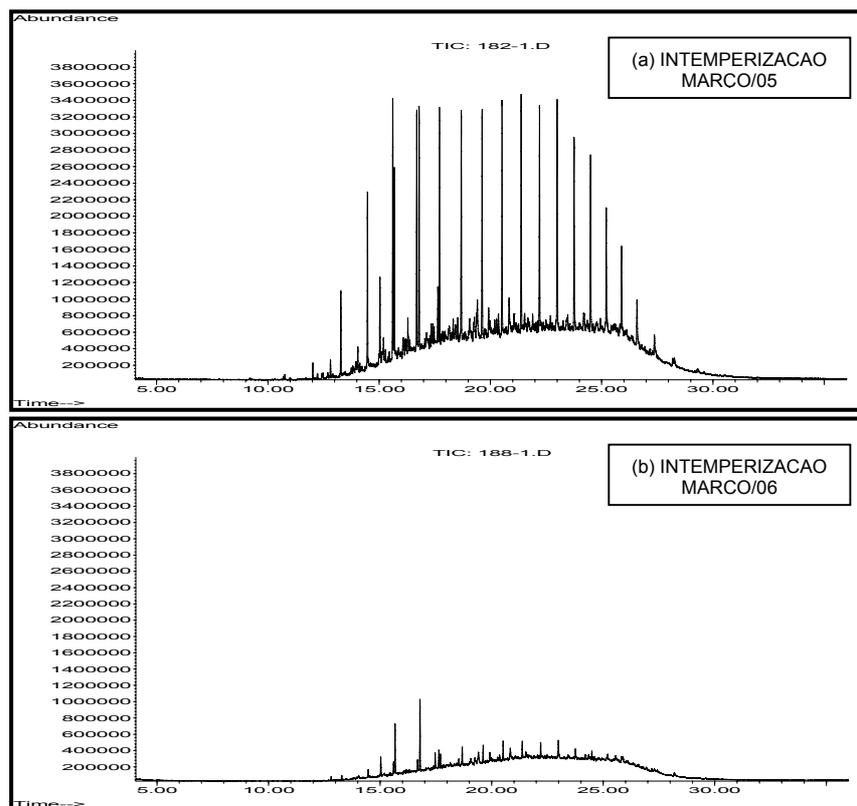


Figura 3. Monitoramento da concentração de HTP nas amostras contaminadas com 5% de óleo (a) Início (t = 0), (b) final (t = 405 dias)

5. Conclusão

Os resultados obtidos nos 13 meses de acompanhamento do processo de atenuação natural de duas amostras de solo contaminado com 5 e 10% de óleo cru indicam uma redução de 50 e 23%, respectivamente, no teor do contaminante expresso em termos de concentração de óleos e graxas. Destaca-se que o processo de atenuação natural monitorada de poluentes orgânicos em solos está normalmente associados a longos períodos de tempo.

6. Agradecimentos

Ao CENPES/PETROBRAS pelo fornecimento do solo e do óleo empregados no desenvolvimento desse trabalho. Aos amigos da CPMA pelo auxílio na condução do trabalho e a minha orientadora Andréa pela ajuda prestada. Ao CETEM/MCT pela oportunidade de realização do estágio.

7. Referências Bibliográficas

- ALEXANDER, M. "Biodegradation and Bioremediation". *Academic Press*, 2nd ed., San Diego, U.S.A., 453p, 1999.
- 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, 127p, 2002.*
- BENTO, F. M., CAMARGO, F. A.O., OKEKE, B. C., FRANKENBERGER, W. T. "Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, bioestimulation and bioaugmentation". *Bioresource Technology* 96 (2005), 1049-1055.