



VI-271 - BIORREMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM HIDROCARBONETOS ATRAVÉS DO PROCESSO DE BIOPILHA

Diosnel Antonio Rodriguez López⁽¹⁾

Engenheiro de Minas pela UFOP, M.Sc. pelo PPGEM da UFRGS, Dr.-Ing. pela TU-Berlin, Prof. Do Depto. De Engenharia e do PPGTA da UNISC.

Vanderlei da Rosa Santetti

Engenheiro Ambiental pela ULBRA, Consultor do Grupo Ultra – Ipiranga.

Marquion Jose Vaz

Engenheiro Ambiental pela UNISC, Consultor da ENGEAMB – Engenharia Ambiental Ltda, Mestrando do PPGTA da UNISC.

Endereço⁽¹⁾: Rua Machado de Assis, 550 – Verena – Santa Cruz do Sul – RS – CEP 96820 – 160. Brasil - Tel: (51) 3717-3993 - e-mail: dlopez@unisc.br.

RESUMO

Durante muito tempo a remediação de solos tem se concentrado no uso de técnicas in-situ baseadas tanto em processos biológicos ou físico-químicos. A maioria dos processos ex-situ era considerada cara e com muitas desvantagens. Porém, em determinadas situações é difícil de fugir do uso destas técnicas. Atualmente, muitos órgãos ambientais estaduais e municipais estão exigindo a substituição de tanques de armazenamento de combustível subterrâneos, construídos simplesmente de aço, por outros tanques modernos, chamados de jaquetados, os quais possuem uma proteção externa feita de fibra de vidro. Esses órgãos ambientais exigem o monitoramento da qualidade do solo nas cavas durante os processos de remoção e troca, exigindo que o solo contaminado seja removido e destinado a um lugar adequado, seja aterro ou remediação ex-situ. Em muitos casos, estes solos contaminados removidos são encaminhados a formas de produção de cimento para serem co-processados. Porém, esta prática possui um custo elevado.

O presente trabalho apresenta os resultados do uso do sistema de biopilha para remediação ex-situ de solos contaminados e os compara com outros processos já estabelecidos. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a biopilha pode se tornar uma alternativa técnica e economicamente viável se comparado com o co-processamento ou o aterro deste material.

PALAVRAS-CHAVE: Biopilha, Biorremediação, Degradação de BTEX e TPH.

INTRODUÇÃO

A prática da remediação de solos e águas subterrâneas é uma tarefa complexa e exige o envolvimento de pesquisadores qualificados para a elaboração de diagnósticos precisos e definição da alternativa mais adequada para o cumprimento dos padrões estabelecidos pela Lista de Holanda e da CETESB (CETESB, 2005).

Assim, o conhecimento das atuais tecnologias de remediação, suas limitações, relação custo-benefício e aplicabilidade quanto às questões hidrológicas e de natureza dos contaminantes são determinantes na escolha do processo de remediação (KHAN, 2004).

Geralmente, os métodos de remediação são divididos em duas categorias: in-situ e ex-situ (NOBRE, 2003). Dentro destas categorias podemos classificar os métodos de remediação em dois grupos, ou seja, tecnologias de zona insaturada (camada menos profunda do solo) e saturada (camada do solo mais afastada da superfície). Dentre as tecnologias de zona insaturada podemos citar a extração de gás do solo, lavagem, vitrificação e incineração, bioventilação, etc. Às tecnologias de Pump and Treat, Air Sparging e barreiras reativas podem ser atribuídas à zona saturada (REDDY, 1999).

Uma técnica bastante difundida para a remediação de solos contaminados é a biorremediação (bioestimulação) que tem por finalidade a utilização de microorganismos para degradar a contaminação orgânica. Esta tecnologia pode ser utilizada tanto in-situ, quanto ex-situ. Ela possui baixo custo; pode degradar



completamente os contaminantes. O tempo de degradação é variável e apresenta facilidade de monitoramento e controle.

Dentre as técnicas ex-situ podem ser citadas a biopilha e o landfarming. A biopilha é uma técnica de biorremediação que envolve a construção de células de solo contaminado de forma a estimular a atividade microbiana aeróbia dentro de uma pilha através de uma aeração muito eficiente; a atividade pode ser aumentada pela adição de nutrientes N, P, K e umidade, observando-se desta forma uma completa degradação de hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas do solo (LEAHY & COLWELL, 1990).

Na biopilha a adição de nutrientes pode ser feita por meio de adubos químicos ou orgânicos. Já a aeração pode ser feita de forma positiva, insuflando ar no meio do solo, ou de forma negativa, por meio da aplicação de vácuo através de tubos de aeração instalados no corpo da mesma. A operação da biopilha pode ser monitorada pelo controle do pH, umidade e temperatura do solo. O uso de biopilha pode ser uma alternativa ambiental e econômica a outros sistemas de tratamento de solos contaminados ex-situ como o co-processamento. Comparativamente, ela também oferece vantagens sobre o aterro, uma vez que ela elimina os contaminantes de forma eficiente e elimina a co-responsabilidade que o passivo do aterro ocasiona sobre o gerador de resíduos.

O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados obtidos na remediação de um solo contaminado por hidrocarbonetos em uma biopilha estática com aeração forçada e adição de nutrientes por meio de adubos orgânicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O solo utilizado neste trabalho foi uma mistura de solos retirados de vários pontos contaminados (postos de distribuição de combustível) na região metropolitana de Porto Alegre. Em total foram tratados 600 m³ de solo contaminado principalmente com óleo diesel. A preparação da área de construção da biopilha foi realizada de tal forma que ela oferecesse segurança contra a percolação de contaminantes da pilha para o solo. Para isso, foi utilizada uma área (20 x 23 m) composta com piso impermeável. Ao redor da mesma existe uma mureta de 60 cm de altura.

O solo a tratar foi transportado por caminhões caçamba até local utilizado. O material era descarregado dentro da área impermeabilizada, onde recebia adubo (fonte de N, P e K) e calcário (corretor de pH do solo). O adubo era adicionado na forma de adubo orgânico, uma vez que este material é rico em micro-nutrientes como N, P e K. A quantidade de adubo adicionada foi de 12% (vol./vol) com relação ao volume de solo contaminado e o calcário era adicionado na proporção de 50 Kg/m³ de solo contaminado. O solo contaminado e o material adicionado eram misturados por meio de uma retro-escavadeira.

Durante a montagem da biopilha a mesma recebeu um sistema de injeção de ar, um sistema de remoção de gases e um sistema de irrigação para controle de umidade. A injeção de ar era realizada de forma intermitente com duas horas de aeração e uma sem aeração.

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático da biopilha após a sua montagem.

Para verificar o processo de degradação dos hidrocarbonetos, amostras de solo, antes da montagem e durante a operação da biopilha, foram retiradas e enviadas para análise. As amostras de solo foram retiradas em nove pontos dentro da biopilha. As análises da concentração de hidrocarbonetos foram realizadas pelo Laboratório ISATEC – Pesquisa, Desenvolvimento e Análises Químicas Ltda. segundo as normas EPA 5021A/8015D e EPA 8015D.

Durante a operação da biopilha a emissão de gases foi realizada com o uso de um aparelho Innova Gastech que exclui CH₄. A localização dos pontos de monitoramento dos VOCs está detalhada também na Figura 1.

Para a comparação da viabilidade econômica deste processo foram contabilizados todos os custos envolvidos no processo e comparados com os custos de aterro praticados na região deste trabalho e com os do co-processamento. Todos os custos incluem a frete que estaria associado ao transporte do material para cada lugar.

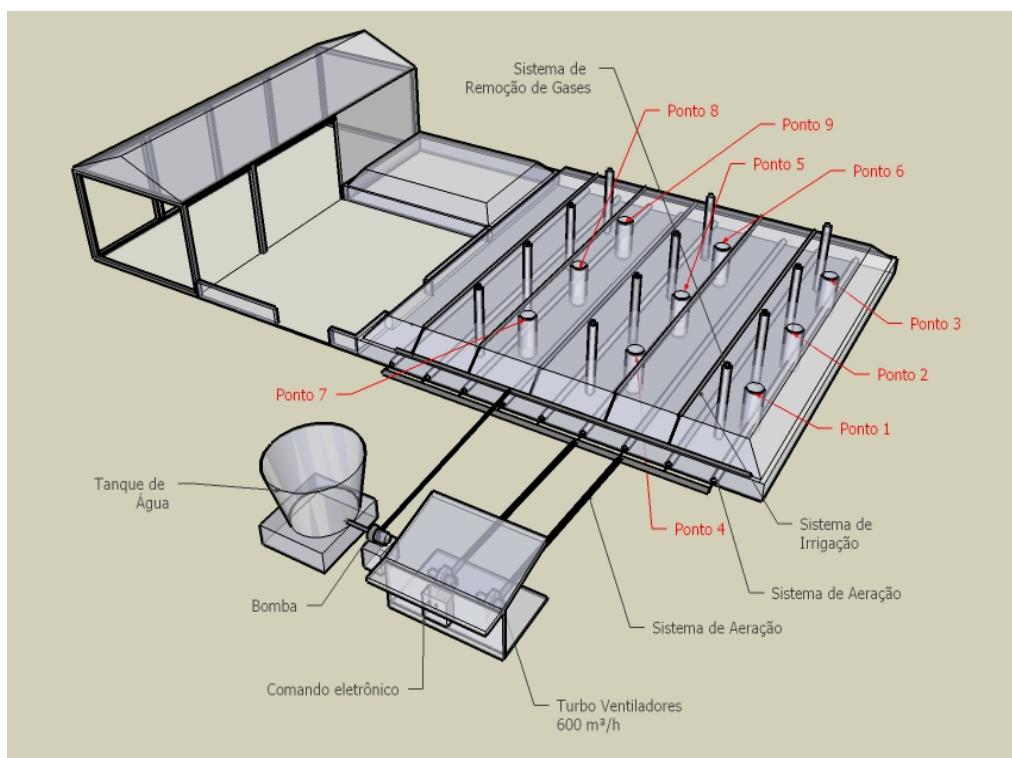


Figura 1: Diagrama esquemático da biopilha após a sua montagem.

RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

A Tabela 1 mostra as concentrações dos diferentes compostos analisados nos solos que foram posteriormente misturados e utilizados na construção da biopilha. Este solo foi misturado para a colocação da biopilha.

Tabela 1 – Resultados das análises de contaminantes nas amostras iniciais de solo contaminado.

TIPO DE SOLO	COMPOSTOS (mg/kg)				
	BENZENO	TOLUENO	ETILBENZENO	XILENO	TPH-GRO
ARGILOSO MARROM	83,57	43,67	188,95	176,24	67.324,53
ARENO-ARGILOSO CINZA	123,5	95,67	ND	170,68	85.937,93

ND: não detectado.

Uma análise da textura deste solo apresentou os seguintes valores (Tabela 2) com relação ao teor de argila, silte e areia.

Tabela 2: Resultados do percentual de argila, silte e areia do solo misturado.

AMOSTRA	AREIA (%)	SILTE (%)	ARGILA (%)
A1	72,9	7,3	19,8
A2	73,0	7,3	19,8
A3	74,9	5,3	19,8
MÉDIA %	73,60	6,6	19,8

RESULTADOS DAS EMISSÕES DE VOCs

A Figura 2 apresenta os resultados das emissões de VOCs monitoradas com o analisador de Gases Innova Gastech. As emissões foram medidas em 12 pontos da biopilha com os aeradores ligados. Nos gráficos estão apresentadas também as temperaturas médias do interior da biopilha.

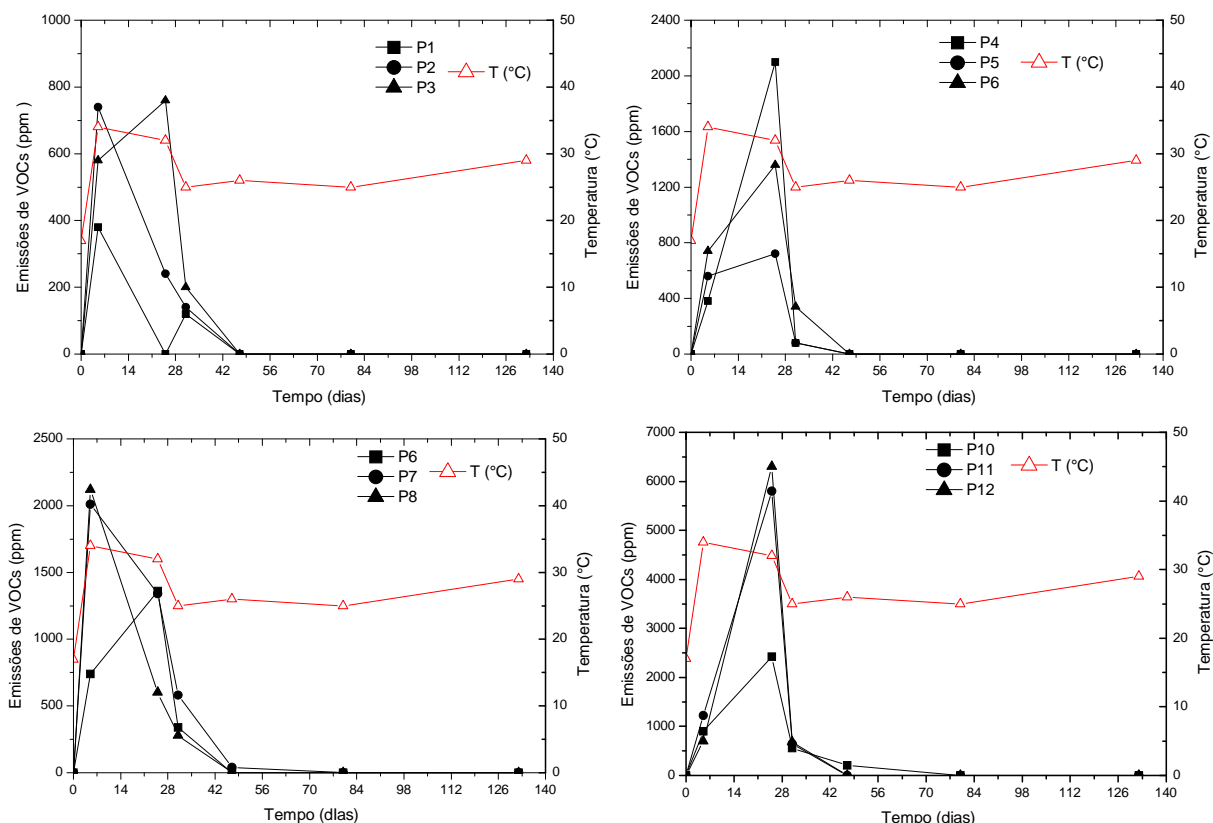


Figura 2: Emissões de VOCs medidos nos 12 pontos de saída de gases instalados na biopilha com os aeradores ligados.

Os resultados do monitoramento das emissões mostram que as quantidades de VOCs removida nos diferentes pontos apresentam valores muito diferentes. Isso se deve principalmente a heterogeneidade do solo acondicionado dentro da biopilha e a não homogeneidade da aeração dentro da biopilha. Em determinados pontos, como no P10 e P11 os gases emitidos alcançaram concentrações de 5800 e 6300 ppm respectivamente. Já nos pontos P01-P03 as concentrações máxima de VOCs emitidas atingiram valores menores do que 800 ppm. As emissões medidas, as quais representam a volatilização dos compostos orgânicos dentro da biopilha, atingem seus valores máximos após 21 dias de operação da biopilha, a partir da qual as emissões começam a diminuir atingindo seu menor valor ao redor dos 50 dias de operação. Apenas nos pontos P10 e P11 foram constatadas emissões de VOCs até os 80 dias de operação.

Comparando este comportamento das emissões de VOCs com o perfil de temperatura desenvolvido dentro da biopilha, pode se observar que as maiores emissões foram medidas nas etapas em que houve um aumento da temperatura interna da biopilha. É importante observar que a temperatura interna da biopilha diminui até um patamar de 26°C no mesmo período em que as emissões atingem o seu valor mínimo. Dessa forma, a maior volatilização dos compostos orgânicos pode ser associada, entre outros, a uma maior taxa de biodegradação dos compostos orgânicos, uma vez que o aumento de temperatura na biopilha pode incentivar a atividade microbiológica, assim como pode incentivar a biodegradação e a biodisponibilidade dos contaminantes. Mesma observação foi feita por Coulon et al. (2005) trabalhando com biodegradação de hidrocarbonetos derivados de petróleo em biopilhas. Todavia, o aumento da temperatura no interior da biopilha pode modificar as características físico-químicas dos compostos contaminantes, como pressão de vapor e solubilidade.



Não foi possível estimar a quantidade de compostos orgânicos removidos por meio da volatilização. Com relação a isso, a literatura apresenta dados conflitantes sobre este tópico. Sanscartier et al. (2009), citando trabalhos de outros pesquisadores, apresentam algumas observações sobre esta problemática. Segundo alguns estudos, os processos abióticos têm uma contribuição desprezível na remoção de compostos orgânicos derivados de petróleo durante a biorremediação (QUINN & REINHART, 1997; NAMKOONG et al., 2002). Já outros pesquisadores afirmam que esses processos são muito importantes, contribuindo entre 35% e 60% sobre o total removido (MARGESIN et al., 2000; CHATHAM, 2003; RIFFALDI et al., 2006). Porém, para avaliar a possibilidade de volatilização dos hidrocarbonetos é necessário levar em conta, entre outros, a idade da contaminação, taxa de injeção de ar, conteúdos de matéria orgânica do solo, etc. Estes parâmetros certamente influenciam a extensão da volatilização durante o tratamento.

RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS NO SOLO

Como já foi citado anteriormente, o solo utilizado nesta biopilha de campo foi resultado da blendagem do solo areno-argiloso e do solo argiloso. Embora tenha se tentado, não foi possível homogeneizar totalmente o solo colocado nestas biopilhas, sendo que em alguns lugares da mesma prevaleceu um tipo de solo. A primeira amostragem desta biopilha foi realizada em 5/11/2007, 45 dias após a montagem da mesma. A segunda foi realizada no dia 20/02/2008, 150 dias após o início das atividades da mesma. Nas Tabelas 3 e 4 estão resumidos os valores analisados nos 9 pontos utilizados para o monitoramento do processo de biodegradação.

Dos dados das Tabelas 3 e 4 pode se observar que a degradação dos contaminantes apresentou declínios diferentes. Em alguns pontos não foi possível identificar a presença de hidrocarbonetos após 45 dias de operação da biopilha. Ainda, em alguns pontos foram analisados compostos com concentrações muito maiores daquelas analisadas nas amostras brutas, o que mais uma vez pode ser referida à heterogeneidade do solo.

Tabela 3: Resultados das análises de solo realizadas em 5/11/2007.

AMOSTRA A	BENZENO (µg/kg)	TOLUENO (µg/kg)	ETILBENZENO (µg/kg)	XILENO (µg/kg)	TPH-GRO (µg/kg)
PONTO 1	ND	283,84	ND	ND	629,79
PONTO 2	ND	1670,62	ND	ND	3.881,60
PONTO 3	ND	4.306,23	12,62	265,98	41.006,76
PONTO 4	ND	ND	ND	ND	ND
PONTO 5	ND	ND	ND	ND	ND
PONTO 6	ND	ND	ND	ND	888,19
PONTO 7	ND	ND	ND	ND	ND
PONTO 8	ND	ND	ND	ND	2.079,01
PONTO 9	ND	ND	ND	ND	ND

Tabela 4: Resultados das análises de solo realizadas em 13/02/2008.

AMOSTRA	BENZENO (µg/kg)	TOLUENO (µg/kg)	ETILBENZENO (µg/kg)	XILENO (µg/kg)	TPH-GRO (µg/kg)
PONTO 1	ND	ND	ND	ND	ND
PONTO 2	ND	ND	ND	ND	ND
PONTO 3	ND	ND	ND	ND	ND
PONTO 4	ND	ND	ND	ND	ND
PONTO 5	ND	859,78	ND	ND	3814,58
PONTO 6	ND	649,99	2883,90	ND	ND
PONTO 7	ND	ND	ND	ND	ND
PONTO 8	ND	ND	ND	ND	ND
PONTO 9	ND	ND	ND	ND	ND



Em determinados pontos, foi detectada a presença de hidrocarbonetos, que não se confirmaram na segunda análise. Isso pode ser visto principalmente na Tabela 4 nos pontos 5 e 6. Isso se explica pela forma de amostragem e pelas características físicas do local onde foi instalada a biopilha. Durante as amostragens biopilha foram coletadas amostras compostas ao longo de toda a profundidade da mesma. Isso significa que as amostras são retiradas a profundidades diferentes. Assim, uma parte da amostra foi retirada a 50 cm abaixo da superfície, a segunda entre 50 e 100 cm e a terceira entre 100 e 150 cm de profundidade. Todavia, para manter a biopilha com a umidade adequada, a mesma é irrigada, pois a aeração e temperatura interna da mesma facilitam a secagem da mesma. Durante o umedecimento da biopilha, parte dos contaminantes poderia estar sendo lixiviada e transportada para o fundo da mesma, fazendo com que a sua concentração aumente. Por outro lado, há lugares da biopilha que apresentam uma determinada inclinação, fazendo com que o líquido lixiviante se movimente nessa direção, carregando consigo os compostos por ele lixiviado e acumulando-os nesses pontos. Pode se observar que após 150 dias de operação da biopilha, apenas uma pequena parte da mesma ainda acusava a presença de hidrocarbonetos, porém, em concentrações abaixo dos níveis de intervenção do das Lista da CETESB e da Lista de Holanda.

Os valores da tabelas mostraram que houve distintos padrões de diminuição dos compostos durante o processo. A maior parte da degradação já ocorreu dentro dos primeiros 45 dias de teste, principalmente onde prevalecia o solo arenoso. Nos lugares onde havia uma maior quantidade de solo argiloso, a contaminação persistiu até o fim destes testes.

Após os 150 dias de operação, o solo remediado foi retirado da biopilha, e o solo que ainda apresentava presença de contaminação foi deixado separado no local. Este solo argiloso foi submetido posteriormente a um rompimento por meio de uma retroescavadeira e foi posteriormente reacondicionado na biopilha e tratado por mais 45 dias, onde a concentração de hidrocarbonetos BTEX e TPH total foram totalmente zeradas.

RESULTADOS DA COMPARAÇÃO DE CUSTOS

Os custos da biorremediação do solo na biopilha aqui apresentados incluem a construção da infra-estrutura necessária para a implantação e montagem do processo.

O custo total do tratamento do solo na biopilha foi de 130 R\$/t. De acordo com o levantamento realizado, o custo do aterramento dessa quantidade de solo seria de 140 R\$/t e o do co-processamento ficaria em 540 R\$/t. Todos os valores aqui apresentados incluem o transporte do material até o lugar do aterramento ou aterramento.

Para as próximas remediações a serem realizadas na biopilha, o custo deverá ser bem menor, pois não será mais necessário realizar investimentos na preparação da infra-estrutura.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A biopilha é uma alternativa econômica e ambientalmente viável para a remediação de solos ex-situ, uma vez que pode promover a degradação total dos compostos orgânicos contaminantes presentes na biopilha a um custo competitivo com outras alternativas disponíveis como aterro ou co-processamento;

Os componentes orgânicos presentes na biopilha podem ser utilizados como substrato pelas bactérias, que dessa forma promoverão a biodegradação dos mesmos, ou podem ser removidos por volatilização;

A volatilização dos compostos é diretamente proporcional ao aumento da temperatura interna da biopilha. A contribuição deste processo abiótico na remoção dos contaminantes pode ser significativa.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KHAN Faisal I., HUSAIN Tahir & HEJAZI Ramzi.: An Overview and Analysis of Site Remediation Technologies. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT 71, 95-122 p. 2004.
2. CETESB. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. 2005 (disponível no site <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acessado em Agosto de 2007).
3. NOBRE, M. Remediação de Solos Técnicas Alternativas Melhoram Desempenho. REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. Edição Nº 417, Vol. 38. 2003.
4. REDDY, K. R.; ADANS J.A. & RICHARDSON, C. Potential Technologies for Remediation of Brownfields. PRACTICE PERIODICAL OF HAZARDOUS, TOXIC, AND RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT. 61-68 p. 1999.
5. LEAHY J. & COLWELL, R. Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment. MICROBIOLOGICAL REVIEWS. 305-315 p. 1990.
6. SANSCHARTIER, D., ZEEB, B., KOCH, I., REIMER, K. Bioremediation of diesel-contaminated soil by heated and humidified biopile system in cold climates. COLD REGIONS SCIENCE AND TECHNOLOGY 55, 167-173 p., 2009.
7. CHATHAM, J.R.. Landfarming on the Alaskan North Slope-Historical Development and Recent Applications. In PROCEEDINGS OF THE 10TH INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENTAL CONFERENCE. 2003. Disponível em http://ipcc.utulsa.edu/Conf2003/Papers/chatham_35.pdf
8. COULON, F., PELLETIER, E., GOURHANT, L., DELILLE, D. Effect of nutrient and temperature on degradation of petroleum hydrocarbons in contaminated sub-Antarctic soil. CHEMOSPHERE 58, 1439-1448 p. 2005.
9. RIFFALDI, R., LEVI-MINZI, R., CARDELLI, R., PALUMBO, S., SAVIOZZI, A. Soil biological activities in monitoring the bioremediation of diesel oil-contaminated soil. Water, Air, Soil Pollut. 170, 3-15 p. 2006
10. MARGESIN, R., ZIMMERHAUER, A., SCHINNER, R. Monitoring of bioremediation by soil biological activities. CHEMOSPHERE 40, 339-346, 2000.
11. QUINN, J.W., REINHART, D.R. Bioremediation of diesel contaminated soil using biopiles. PRACT. PERIOD. HAZARD., TOXIC, RADIOACT. WASTE MANAG. Jan. 18-25 p., 1997.
12. REIMER, K.J., COLDEN, M., FRANCIS, P., MAUCHAN, J., MOHN, W.W., POLAND, J.S. In: Nahir, M., Biggar, K., Cotta, G. (Eds.), Cold Climate Bioremediation — A Comparison of Various Approaches. CONFERENCE PROCEEDINGS, ASSESSMENT AND REMEDIATION OF CONTAMINATED SITES IN ARCTIC AND COLD CLIMATES. Edmonton, Canada, 290-298. 2003.
13. NAMKOONG, W., HWANG, E.Y., PARK, J.S., CHOI, J.Y. Bioremediation of diesel contaminated soil with composting. ENVIRON. POLLUT. 119, 23-31 p., 2002.