

VI-299 - ELETRO-BIORREMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBONETOS

Marcelo Luis Kronbauer⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul

Diosnel Antonio Rodriguez Lopez - Doutor em Engenharia - Berlim-Alemanha, Professor do Departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias - UNISC.

Adriane Lawisch Rodriguez – Doutora em Engenharia – TU – Berlin – Alemanha, professora do departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias - UNISC.

Felipe Augusto Martini

Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul

Endereço⁽¹⁾: Rua Liberato Salzano Vieira da Cunha, 408 – Americano – RS – CEP 95900-000 – Brasil – Tel:(51)99617290 – e-mail: marcelo_kronbauer@hotmail.com

RESUMO

A contaminação de solos e águas subterrâneas com hidrocarbonetos derivados do petróleo tem sido objeto de muita preocupação nas últimas décadas. E não só as indústrias de petróleo são as culpadas, embora os grandes vazamentos acidentais estejam ligados a elas. Outro grande problema são os postos de combustíveis em situações irregulares, devido aos compostos que podem ser liberados pelos mesmos como a gasolina e o óleo diesel.

Durante os últimos anos as fontes antropogênicas têm contribuído para a contaminação do meio ambiente com compostos orgânicos. Um grande grupo de contaminantes tóxicos e persistentes são os compostos orgânicos hidrofóbicos. A principal característica que diferencia estes poluentes dos outros contaminantes é a sua hidrofobicidade e sua baixa biodisponibilidade. Novas tecnologias têm sido desenvolvidas para mobilizar ou solubilizar estes contaminantes a fim de melhorar o rendimento dos processos de tratamento. A eletro-biorremediação é uma proposta inovadora que pode ser uma alternativa para acelerar a efetividade da biodegradação dos compostos orgânicos no solo. A proposta desta técnica é combinar a efetividade de compostos nanoestruturados de peróxido de magnésio como fontes de nutrientes e oxigênio para bioestimular bactérias endógenas capazes de degradar os compostos orgânicos. Por sua vez, a técnica de remediação eletrocinética aplica uma corrente contínua de baixo potencial, por meio de eletrodos, que são colocados no solo contaminado, para degradar e movimentar os contaminantes. O uso de agentes solubilizadores pode ainda melhorar a separação dos compostos adsorvidos no solo. O presente trabalho tem como objetivo, avaliar a efetividade do uso da técnica eletro-biorremediação de remediação para o tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos derivados de petróleo. A combinação das técnicas pode levar a uma melhoria na descontaminação dos solos por biodegração.

PALAVRAS CHAVES: Eletro-biorremediação, solos contaminados, hidrocarbonetos.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho objetiva realizar um conjunto de ações para avaliar a eficiência do processo de eletro-biorremediação associado ao uso de surfactante e peróxidos nanoestruturados para a descontaminação de solos contaminados por hidrocarbonetos derivados de petróleo. Este método caracteriza-se por ser não invasivo, ou seja, não altera as características microbiológicas do solo nem as características hidrogeológicas, permitindo o uso da bioestimulação de microrganismos endógenos na biodegradação de compostos orgânicos. O principal foco desta proposta inovadora é encurtar o tempo de remediação e aumentar a eficiência da biorremediação de solos de baixa condutividade hidráulica (argilosos e silto-argilosos) contaminados por hidrocarbonetos derivados do petróleo.

A maioria dos processos de biorremediação de solos contaminados tem uma cinética lenta, podendo demorar vários anos para que o solo atinja os padrões estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental. Este problema se torna mais enfático quando a contaminação se encontra em solos argilosos de baixa permeabilidade. Com a nova Política Nacional de Resíduos Sólidos, todos os resíduos, que tenham contaminação com material combustível, não podem ser diretamente depositados em aterros, sendo exigido para os mesmos um tratamento adequado. Nesse sentido, faz-se necessário maior estudo dos processos de remediação, para com o

conhecimento de suas variáveis e aumentar a eficiência dos mesmos. A remediação de solos argilosos é muito difícil, uma vez que eles possuem baixa permeabilidade e os compostos orgânicos se adsorvem fortemente na argila. Por outro lado, os processos físico-químicos mais utilizados são pouco efetivos (bombeamento e tratamento, injeção de ar, etc.), ou modificam de forma agressiva as características microbiológicas (processos oxidativos avançados, uso de oxidantes, etc.) eliminando bactérias e fungos presentes ou modificando a condutividade hidráulica do solo. Nesse contexto insere-se a técnica de eletro-biorremediação, na busca de um processo de maior eficiência e menores custos associados.

METODOLOGIA UTILIZADA

A metodologia empregada pode ser dividida nas etapas de produção e de montagem do sistema eletroquímico e aplicação dos peróxidos nanoestruturados e surfactante.

O peróxido empregado no sistema para prover ao solo oxigênio, foi feito em base úmida através de uma mistura de soluções de óxido de magnésio com soluções de peróxido de hidrogênio.

O surfactante utilizado nos experimentos foi obtido a partir dos resíduos da produção de biodiesel, por meio da reação de glicerol e óleo vegetal, obtendo-se um monoglicerídeo, um surfactante não iônico.

A montagem do sistema foi realizada em um recipiente comercial com volume de 30 L, dotado com sistema de drenagem de percolados. O solo utilizado é proveniente de uma área degradada por combustíveis. O solo foi retirado da área contaminada e transportado em recipientes fechados até o local dos ensaios e colocado sobre o sistema de drenagem do recipiente. Para o experimento foram utilizados 25 kg de solo contaminado. Amostras do mesmo foram retiradas e enviadas para caracterização físico-química, ensaio analítico de hidrocarbonetos extraíveis de petróleo e contagem de unidades formadoras de colônias, para acompanhar o desenvolvimento de bactérias e fungos.

O sistema eletroquímico foi montado dentro do recipiente, após a colocação do solo no mesmo. O sistema eletro-químico é basicamente composto por uma fonte de corrente contínua de baixa potência e de eletrodos de aço 1045 de pureza comercial. Os eletrodos foram introduzidos no solo saturado, dispostos em duas séries de catodos e ânodos, de forma intercalada, separados em 25 cm cada série. A tensão aplicada foi de 3 Volts de CC entre os eletrodos. A Figura 01 abaixo ilustra a montagem completa do sistema.



Figura 01 a e b: Montagem do sistema de eletro-biorremediação.

Durante o período de experimentação, amostras compostas de solo foram retiradas a cada 30 dias para monitoramento da contaminação presente, sendo as mesmas enviadas para os Laboratórios da *Analytical Solutions* do Grupo Bureau Veritas de São Paulo – SP, onde as análises foram realizadas segundo as normas USEPA 8015D, USEPA 5021A, USEPA 8021B. O comportamento das populações microbiológicas presentes foi monitorado através de análises microbiológicas, realizadas pelo Laboratório de Microbiologia da Central Analítica de Santa Cruz do Sul. Durante todo o tempo do ensaio o solo foi mantido saturado com água deionizada.

RESULTADOS OBTIDOS

O desenvolvimento dos microrganismos presentes no solo, obtidos através da contagem de unidades formadoras de colônias (UFC) para 270 dias de monitoramento encontram-se detalhados na Tabela 01, abaixo.

Tabela 01: Contagem de Unidades Formadoras de Colônias presente no solo.

Amostra de solo contaminado	UFC g ⁻¹ Bactérias	UFC g ⁻¹ bolores e leveduras
Bruto	$2,0 \times 10^7$	0
60 dias	$8,7 \times 10^7$	$2,0 \times 10^4$
100 dias	$2,1 \times 10^7$	$6,7 \times 10^4$
170 dias	$6,5 \times 10^7$	$4,0 \times 10^3$
270 dias	$2,1 \times 10^6$	$4,0 \times 10^3$

Os resultados obtidos referentes ao comportamento dos microrganismos no solo mostram um aumento significativo da população dos microrganismos nos primeiros 60 dias, evidenciando a eficiência da adição do peróxido sólido de magnésio, associado ao surfactante e os substratos presentes. O surfactante, além de solubilizar o contaminante, também pode servir como substrato para o desenvolvimento dos microrganismos. O solo contaminado apresenta como característica uma alta concentração de TPH-GRO e TPH-ORO (cadeias carbônicas de maior complexidade). Logo, os fungos, mais aclimatados na degradação de cadeias de maior porte, proliferaram-se a taxas mais elevadas, enquanto que as bactérias tiveram um decréscimo considerável em sua população entre os 60 e 100 dias de testes, este comportamento pode ser explicado pelo fato de neste período as cadeias carbônicas de maior complexidade terem sido degradadas, tornando-se mais metabolicamente assimiláveis pelas bactérias. Tendo-se como base todo o período de testes, os fungos apresentaram um comportamento populacional mais estável, devido provavelmente aos contaminantes presentes no solo apresentarem cadeias mais longas, as quais eles seriam teoricamente mais aclimatados em sua metabolização.

Os resultados da degradação dos compostos BTEX no solo contaminado, para os 100 dias de monitoramento, encontram-se na Figura 02.

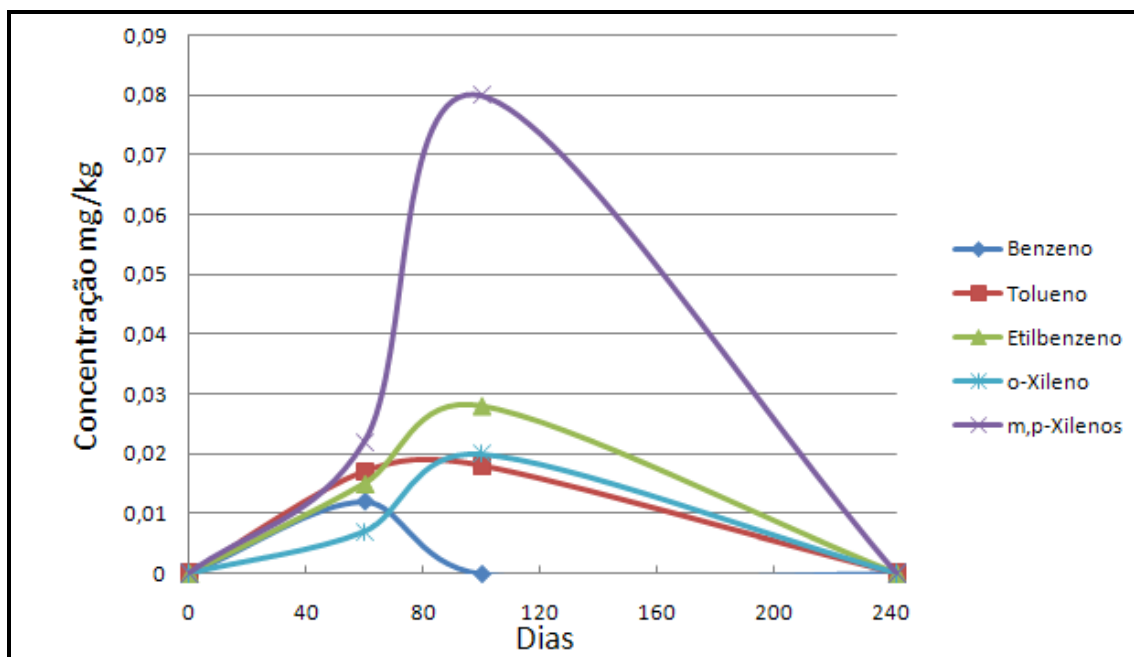


Figura 02: Resultados das concentrações de BTEX do solo contaminado.

A amostra de solo contaminado bruto não apresentou concentrações significativas dos compostos BTEX, podendo relacionar-se isso a heterogeneidade do solo, ou mesmo a característica do vazamento, visto que os compostos BTEX são componentes da gasolina e a contaminação da área ocorreu, principalmente, por derrame de óleo diesel. O Benzeno foi o único composto que de acordo com as análises teve suas concentrações zeradas ao longo do período de testes. As análises de solo com 60 e 100 dias apresentam um

aumento nas concentrações dos compostos de Tolueno, Etilbenzeno e m,p,o-xilenos, este fato pode estar relacionado a heterogeneidade do solo. Também podemos associar esta situação a degradação de cadeias carbônicas de maior complexidade, onde na quebra das moléculas podem ser gerados os compostos de menor complexidade associados aos BTEX. Ao final dos 240 dias de monitoramento observa-se que os contaminantes BTEX tiveram suas concentrações zeradas.

Os resultados de TPH's obtidos ao longo do presente trabalho encontram-se detalhados na Figura 03, abaixo. O TPH-GRO não foi analisado, devido a que a contaminação seria apenas por óleo diesel, um contaminante mais pesado, com cadeias carbônicas mais complexas caracterizadas entre a faixa do DRO ($C_{10} - C_{28}$) e ORO ($C_{20} - C_{36}$).

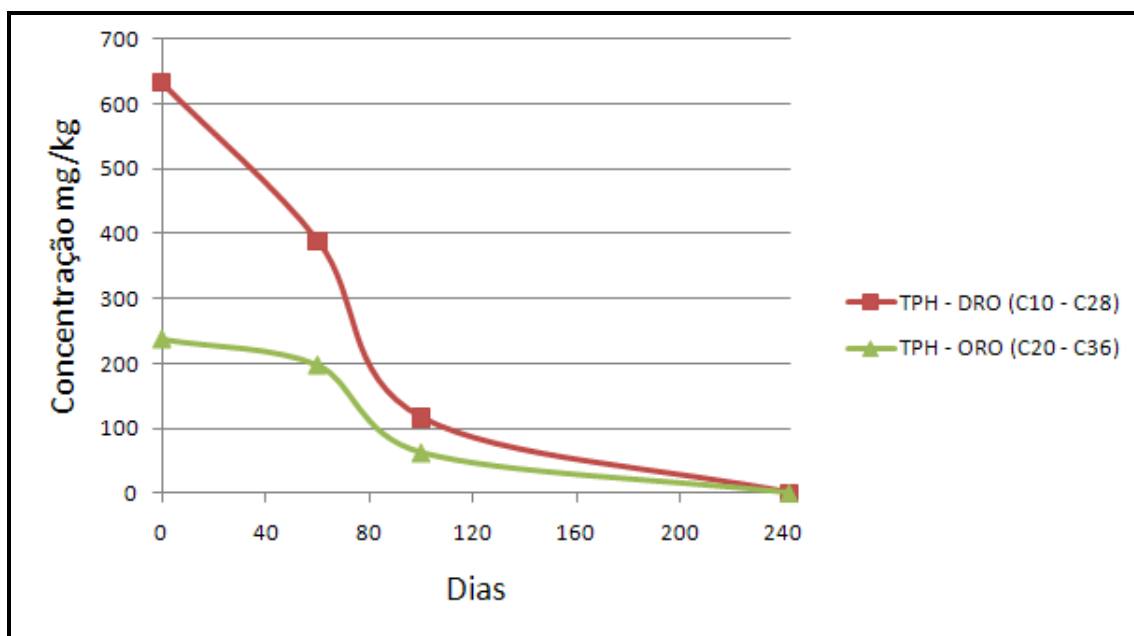


Figura 03: Resultados dos TPHs no solo contaminado.

Com relação à degradação dos compostos caracterizados como TPH's DRO e ORO, ocorreu uma redução total nos valores dos contaminantes presentes no solo ao final dos 240 dias de testes.

O TPH DRO apresentou para os primeiros 60 dias do período de testes uma taxa de degradação de 4,063 mg/kg/dia. Para os 40 dias seguintes de experimentação a taxa de degradação foi de 6,8105 mg/kg/dia. Nos 142 dias seguintes o TPH DRO apresentou uma taxa de degradação de 0,819 mg/kg/dia.

A taxa de degradação apresentada pelo TPH ORO foi de 0,67 mg/kg/dia para os primeiros 60 dias de testes e 3,3785 mg/kg/dia para os 40 dias seguintes. Os 142 dias finais de experimentação apresentaram uma taxa de 0,438 mg/kg/dia.

Uma vez que a cinética de um processo é diretamente relacionada com a concentração do contaminante presente no solo, a diminuição das taxas de degradação dos compostos acima detalhados, nas etapas finais do experimento, poderia estar relacionada à diminuição da concentração destes compostos. Esta diminuição da taxa de degradação poderia também ser associada à diminuição da concentração de materiais facilmente degradáveis. Isso estaria acontecendo nos primeiros 60 dias de testes, após o qual só restariam compostos mais recalcitrantes para o processo de biodegradação.

CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou avaliar a efetividade do uso associado de uma corrente contínua de baixo potencial, com peróxidos sólidos nanoestruturados e um surfactante. Os resultados obtidos demonstram que o uso dos peróxidos aumenta o pH do solo, elevando-o a um valor médio de 8,52.

Ao final do período de monitoramento, que totalizou 242 dias, a técnica demonstra-se efetiva para degradação da contaminação por hidrocarbonetos provenientes no solo. O surfactante aplicado no solo, além de solubilizar os contaminantes e torná-los biodisponíveis aos microrganismos presentes no solo, também serviu como substrato base no início do processo. O uso do peróxido no solo demonstra que a liberação de oxigênio foi efetiva e positiva para o crescimento dos microrganismos endógenos presentes no solo contaminado. A aplicação de uma Corrente Contínua permitiu uma melhor movimentação tanto dos contaminantes solubilizados como dos microrganismos, através do fluxo eletro-osmótico.

A técnica apesar da relativa simplicidade, se mostra efetiva, utilizando-se microrganismos endógenos, partindo-se do princípio que estes organismos já se encontram aclimatados as condições adversas de toxicidade, pouco oxigênio e nutrientes, a utilização da técnica de bioaumentação com a aplicação de peróxidos, nutrientes e surfactantes levando a uma melhora nas condições ideais para o desenvolvimento microbiótico, e conseqüente degradação dos compostos orgânicos recalcitrantes presentes no solo, especialmente os compostos de cadeias longas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WICK, L. SHI, L., HARMS, H.: Electro-bioremediation of hydrophobic organic soil-contaminants: A review of fundamental interactions. *Electrochimica Acta*, 52, p. 3441- 3448. 2006
2. LEAR, G. The effect of eletrokinetics on soil microbial communities. *Soil Biology & Biochemistry*. Abril 2004.
3. VIRKUTYTE, JURATE. Electrokinetic soil remediation-critical overview. *The Science of the Total Environment*. Agosto, 2001.