

VI-102 - ESTUDO DO POTENCIAL DE BIORREMEDIAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES EM SOLOS CONTAMINADOS

Matheus Lopes da Silva Miranda

Técnico em Química pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). Graduando em Engenharia de Materiais pelo CEFET-MG.

Patrícia Procópio Pontes⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

Endereço⁽¹⁾: Av. Amazonas 5253 – Nova Suíça – Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 30110-060 - Brasil
- Tel: +55 (31) 3319-7151 - e-mail: patriciaprocopio@yahoo.com.br.

RESUMO

A indústria de petróleo apresenta riscos ambientais em suas diferentes atividades, sendo necessário prevenir ou minimizar os seus impactos no meio ambiente. O óleo lubrificante representa cerca de 2% dos derivados do petróleo e é um dos poucos que não são totalmente consumidos durante o seu uso. É produzido através da mistura de óleos lubrificantes básicos (minerais ou sintéticos) com aditivos. Além do risco de vazamento, existe o descarte irregular de óleo lubrificante usado, pois boa parte do óleo ainda não é reciclada de forma adequada através do rerrefino. O produto é lançado no ambiente em pequenas quantidades, mas constantemente. Os PAH's (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) são componentes presentes no óleo lubrificante considerados de potencial carcinogênico.

Dessa forma, o presente trabalho teve como principal objetivo estudar a biodegradação de óleo lubrificante no solo e contribuir para um maior conhecimento da biodegradação de derivados de petróleo e minimização de impactos ambientais da indústria petrolífera, avaliando a biodegradação de óleo lubrificante através de atenuação natural e bioestimulação.

Para realização do estudo da biodegradação do óleo lubrificante, foram adicionadas amostras de solo em respirômetros alternativos ao respirômetro de Bartha. Os frascos foram mantidos a 20 °C em uma incubadora durante o período experimental e a produção de gás carbônico foi monitorada periodicamente para diferentes condições experimentais: (1) solo sem adição de poluente (frasco de controle); (2) solo com adição de poluente (atenuação natural) e; (3) solo com adição de poluente e nutriente (bioestimulação). Realizou-se, ainda, análise de óleos e graxas no solo para quantificação do óleo lubrificante presente, antes e após o processo de biodegradação.

Os resultados obtidos indicaram uma eficiência de 49% na remoção de óleo lubrificante do solo por atenuação natural. Foi possível observar, ainda, a ocorrência de uma fase inicial de adaptação dos microrganismos às novas condições do meio (lag-fase) nos experimentos de atenuação natural. Para o processo de bioestimulação, a eficiência observada na remoção do óleo lubrificante foi de 42% após 154 dias de biodegradação a 20 °C.

PALAVRAS-CHAVE: biorremediação, biodegradação, óleo lubrificante, solos contaminados

INTRODUÇÃO

A indústria de petróleo apresenta riscos ambientais em suas diferentes atividades, sendo necessário prevenir ou minimizar os seus impactos no meio ambiente (SEABRA, 2001). Periodicamente, ocorrem problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refino, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (CORSEUIL, 1997). Mais de 10 bilhões de toneladas por ano de petróleo são produzidos e estima-se que cerca de 1% desta produção mundial cause poluição nos oceanos (BORGES *et al.*, 2002). O lançamento de produtos químicos no meio ambiente (solos, águas subterrâneas, sedimentos, águas superficiais e ar) representa um dos grandes problemas atuais da industrialização.

O óleo lubrificante representa cerca de 2% dos derivados do petróleo e é um dos poucos que não são totalmente consumidos durante o seu uso. É produzido através da mistura de óleos lubrificantes básicos (minerais ou sintéticos) com aditivos. Além do risco de vazamento, existe o descarte irregular de óleo

lubrificante usado, pois boa parte do óleo ainda não é reciclada de forma adequada através do rerrefino. O produto é lançado no ambiente em pequenas quantidades, mas constantemente (VIVEIROS, 2000). A poluição gerada pelo descarte de 1 tonelada por dia de óleo usado para o solo ou cursos d'água equivale ao esgoto doméstico de 40 mil habitantes. Os óleos usados de base mineral podem ocasionar sérios problemas ambientais quando não são adequadamente dispostos. O uso de produtos lubrificantes de origem vegetal biodegradáveis ainda se encontra em estágio pouco avançado de desenvolvimento para a maior parte das aplicações. O fato de que apenas um litro de óleo consome o oxigênio de um milhão de litros de água, permite concluir que o impacto ambiental dos efluentes em questão é muito expressivo e perigoso.

Compostos oriundos de óleos lubrificantes possuem cadeias moleculares mais longas, o que contribui para menor mobilidade e solubilidade em água, quando comparados à gasolina. Os PAH's (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) são componentes presentes no diesel e óleo lubrificante também considerados de potencial carcinogênico (SEABRA, 2001).

Quando o óleo atinge o solo, seus componentes separam-se em três fases: dissolvida, líquida e gasosa. Uma pequena fração dos componentes da mistura se dissolve na água do lençol freático, uma segunda porção é retida nos espaços porosos do solo na sua forma líquida pura e outra parte dos contaminantes voláteis dá origem à contaminação atmosférica (NADIM et al., 1999). Portanto, uma vez estabelecida a contaminação, esta poderá atuar em três níveis diferentes: solo, água subterrânea e atmosfera.

A biodegradação é uma das técnicas mais adequadas para se eliminar contaminantes da água e do solo e consiste em uma boa alternativa para a remediação de problemas causados pela contaminação de grandes áreas (ANDERSON et al, 1993). Através da biodegradação, os compostos poluentes são eliminados do meio ambiente ou transformados em compostos menos tóxicos. Estudos indicam que os microrganismos mais comumente usados para metabolizar compostos aromáticos são bactérias dos gêneros *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Beijerinckia*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Moraxella*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Vibrio* e *Xantobacter* (BARBIERI, 1997).

Estudos da biodegradação de derivados de petróleo apontam para a necessidade de se avaliar fatores que possam limitar o processo de biodegradação tais como: tipo e concentração de contaminantes, presença de nutrientes, pH, temperatura e biovolatilidade do substrato. Apesar das pesquisas existentes sobre biorremediação e biodegradação de solos contaminados, ainda não existem estudos detalhados sobre a biodegradação de óleo lubrificante na água e no solo. Visando evitar o comprometimento do meio ambiente por maneiras incorretas de descarte de óleo, esta pesquisa se propõe a estudar maneiras de diminuir o impacto ambiental dos óleos lubrificantes automotivos.

Dessa forma, o presente trabalho busca estudar a biodegradação de óleo lubrificante no solo e contribuir para um maior conhecimento da biorremediação de derivados de petróleo e minimização de impactos ambientais da indústria petrolífera, avaliando-se a biodegradação de óleo lubrificante através de atenuação natural e da bioestimulação.

OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é desenvolver um estudo da biodegradação de óleo lubrificante no solo, procurando-se comparar os processos de atenuação natural (sem adição de nutrientes) e de bioestimulação (com adição de nutrientes).

Os principais objetivos específicos do projeto de pesquisa são:

- Realizar a caracterização do solo utilizado nos experimentos;
- Avaliar a produção de dióxido de carbono ao longo do tempo durante o processo de degradação de óleos lubrificantes;
- Avaliar o efeito da adição de nutrientes no processo de biodegradação.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização do solo

Para o desenvolvimento dos experimentos, realizou-se, inicialmente, a caracterização do solo através de análises da umidade, do pH, de nitrogênio, de fósforo e de matéria orgânica no solo (EMBRAPA, 1997). A amostragem do solo foi realizada na região oeste da cidade de Belo Horizonte, em Minas Gerais.

Aparato Experimental

Para realização do estudo da biodegradação do óleo lubrificante, foi realizada a montagem de sete respirômetros alternativos ao respirômetro de Bartha (NUVOLARI, 1996), mas que apresentam semelhante eficiência, menor custo e boa reprodutibilidade (Figura 1).

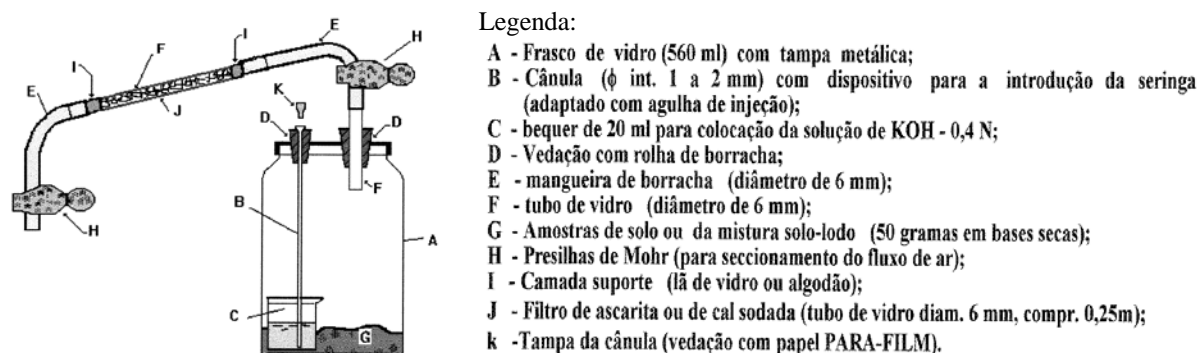


Figura 1 - Esquema do respirômetro alternativo aos respirômetro de Bartha

Fonte: NUVOLARI, 1996

Para montagem dos respirômetros alternativos, foram realizadas pequenas adaptações em relação ao volume do frasco (750 mL ao invés de 800 mL) e à tampa metálica que foi substituída por uma tampa plástica, devido à melhor disponibilidade comercial do conjunto frasco/tampa utilizado. Para o preenchimento do filtro, utilizou-se cal absorvedora de gás carbônico em pedras, e não em pó. As pedras demonstraram-se mais adequadas porque o pó pode se acumular no interior do tubo de vidro e barrar a passagem do ar. Fechou-se o filtro utilizando pequenos pedaços de algodão no preenchimento das extremidades do tubo e acoplaram-se os segmentos de mangueira plástica às duas extremidades (uma para a entrada de ar no sistema e a outra para conectar o filtro ao recipiente). Após comparação entre papel “para-film”, parafina, silicone em graxa e silicone em gel, optou-se pela utilização do silicone em gel para a vedação da montagem nos locais de encaixe das peças do respirômetro. No interior do respirômetro, introduziu-se um recipiente plástico (no lugar de um béquer) para o armazenamento da solução de hidróxido de potássio (KOH) (Figuras 2 e 3).



Figura 2 – Respirômetro alternativo utilizado nos experimentos – Detalhe do filtro com cal sodada para remoção de CO₂ do ar



Figura 3 – Respirômetros alternativos utilizados nos experimentos

Após a montagem dos aparelhos alternativos, foram adicionados 50 g de solo nos mesmos para realização dos experimentos de biodegradação. As amostras de solo foram introduzidas nos respiômetros juntamente com os recipientes plásticos utilizados para armazenamento da solução de hidróxido de potássio (KOH). O fechamento das tampas e a vedação do sistema foi realizado através da aplicação de silicone em gel no contato entre a tampa e o frasco.

Para assegurar, no interior de cada montagem, uma atmosfera inicial oxigenada, porém livre de gás carbônico, deve-se trocar, por meio de uma bomba de ar tipo aquário, o ar existente nos respiômetros. Para isso, acopla-se a bomba ao braço do respiômetro e realiza-se o procedimento por cerca de 5 minutos. O ar anteriormente contido no aparelho (e que possivelmente já possui gás carbônico) é removido pela cânula (que é mantida aberta) e substituído pelo ar novo, que passa pelo filtro de cal absorvedora de CO₂. Com a atmosfera no interior do respiômetro seguramente livre de gás carbônico, deve-se introduzir, por meio da cânula e com o uso da seringa, um volume de 10mL de hidróxido de potássio (padronizado) ao recipiente ou béquer de plástico.

Após o preparo das montagens, os frascos foram mantidos a 20 °C em uma incubadora durante o período experimental.

Condições experimentais

O monitoramento de gás carbônico produzido foi realizado para diferentes condições experimentais: (1) solo sem adição de poluente; (2) solo com adição de poluente e; (3) solo com adição de poluente e nutriente. Foram adicionados diferentes volumes (5 mL, 1 mL, e 0,5 mL) das soluções de nutrientes (persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 0,5M e de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) 0,5M) nos frascos com 50 g de solo, objetivando avaliar o seu efeito na produção de gás carbônico e no processo de biodegradação. Utilizou-se, ainda, um frasco de controle contendo apenas a solução de hidróxido de potássio (KOH), sem solo, para verificação da eficiência do respirômetro. A descrição dos experimentos realizados é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição dos experimentos de biodegradação realizados em respirômetro alternativo a 20°C

Experimento	Descrição	Duração (dias)
1 – Frascos de controle	Solo sem adição de poluentes e sem adição de nutrientes. Realizada em duplicata (Experimentos 1A e 1B)	154
2 – Atenuação natural	Solo com adição de poluente (30 % de óleo lubrificante) e sem adição de nutrientes. Realizada em duplicata (Experimentos 2A e 2B).	154
3 – Bioestimulação	Solo com adição de poluente (30 % de óleo lubrificante) e com adição de nutrientes (P e N). Realizada em duplicata (Experimentos 3A e 3B).	154

Monitoramento do processo de biodegradação

No interior dos respirômetros ocorre degradação dos compostos orgânicos e produção de gás carbônico (CO_2) que se dissolve numa solução de hidróxido de potássio (KOH) contida em um recipiente de plástico (presente no interior do respirômetro). Por meio de análises periódicas dessa solução, que é retirada com o auxílio de uma seringa, realiza-se a medição da quantidade de gás produzido no interior da montagem.

A quantidade de gás carbônico (CO_2) produzida, em miligramas, é encontrada através da seguinte expressão:

$$\text{mgCO}_2 \text{ solo resíduo} = (A - B) \times 50 \times 0,44 \times f_{\text{HCl}} \quad \text{equação (1)}$$

onde:

A= volume, em mL, de solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1M gasto para titular a solução de KOH da montagem em branco.

B= volume, em mL, de solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1M gasto para titular a solução de hidróxido de potássio (KOH) do respirômetro em questão.

50= fator para transformar equivalente em μmol de CO_2 .

0,044= fator para transformar μmol de CO_2 em mg de CO_2 .

f_{HCl} = fator de correção da solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M utilizada.

No início do experimento e após um período de 154 dias de biodegradação, realizou-se, ainda, a análise de óleos e graxas (AWWA/APHA/WEF, 1998) no solo para quantificação do óleo lubrificante presente, antes da contaminação e após o processo de biodegradação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Experimentos de Atenuação Natural

Os resultados obtidos para a caracterização do solo são apresentados na Tabela 2, enquanto os resultados da produção de CO₂ nos frascos contendo o solo e o óleo lubrificante (experimentos 2A e 2B) e nos frascos de controle (experimentos 1A e 1B) são apresentados na Figura 4.

Tabela 2 – Resumo dos resultados obtidos para a caracterização do solo

Parâmetro	Resultado
Umidade	20 %
PH	8
Matéria Orgânica	3,94 %
Nitrogênio Total	0,13 g.100g ⁻¹
Fósforo	442,30 mg.kg ⁻¹
Bactérias Heterotróficas Totais	3,5 x 10 ⁵ UFC.g ⁻¹

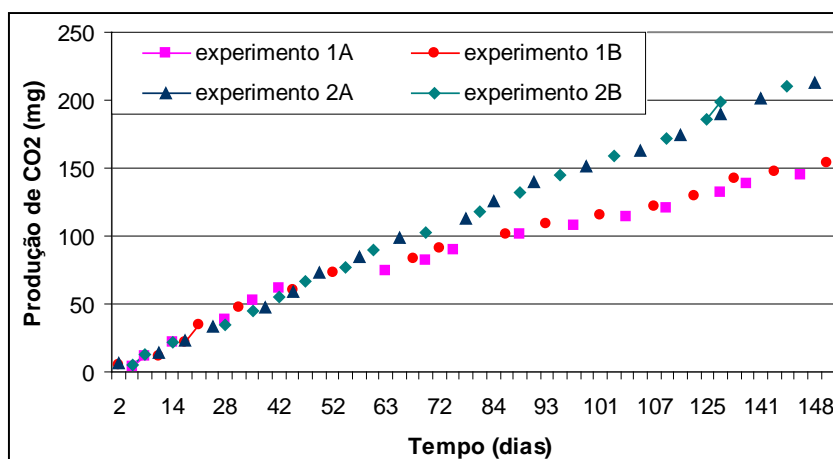


Figura 4 - Produção acumulada de Gás Carbônico (mg) para os experimentos 1A e 1B (Frascos de Controle) e 2A e 2B (Atenuação Natural)

A análise da Figura 4 indica que, nos primeiros 60 dias, a produção de gás foi bem próxima nos experimentos com e sem adição de poluentes. Observou-se, ainda, uma maior produção de gás nos experimentos contendo o óleo lubrificante, principalmente após 60 dias do início do processo de degradação. Esses resultados indicam provavelmente que somente a partir de 60 dias o processo de biodegradação do óleo lubrificante passou a ocorrer ou que a biodegradação do composto nos primeiros dias do experimento tenha sido muito pequena.

Os resultados obtidos são indicativos da ocorrência de uma fase inicial de adaptação dos microrganismos às novas condições do meio (lag-fase). Resultados semelhantes foram observados por Andrade *et al.* (2006) para a biodegradação da matéria orgânica de biossólidos, entretanto o tempo de adaptação observado pelos pesquisadores foi inferior ao observado no presente trabalho, provavelmente por se tratar de material mais facilmente biodegradável. Os resultados obtidos para a produção de gás foram de cerca de 210 mg de gás carbônico nos frascos com poluente, enquanto para os frascos sem poluente foi obtido um valor de cerca de 150 mg após 154 dias de biodegradação a 20 °C.

Experimentos de Bioestimulação

No experimento 3 (solo + óleo lubrificante + nutrientes), observou-se a viragem imediata do indicador fenolftaleína de rosa para incolor quando em contato com o hidróxido de potássio (KOH) residual presente nos respirômetros após a incubação. Esse resultado pode indicar uma grande produção de gás carbônico e uma alta atividade metabólica dos microrganismos degradadores do óleo lubrificante devido à adição de nitrogênio e fósforo ao solo contaminado. Portanto, deve ser verificada a resposta da produção de gás carbônico em respirômetros que contenham menores concentrações de nutrientes, ou recomenda-se uma alteração no método, possivelmente com a utilização de um volume maior de KOH para que seja possível a contabilização

exata do gás produzido. Dessa maneira, devido à impossibilidade de medir a produção de gás carbônico nos experimentos de bioestimulação, a eficiência biodegradação foi avaliada apenas através da análise do teor de óleo lubrificante no solo após o período de degradação.

Eficiência da remoção de óleo lubrificante

A eficiência da remoção de óleo lubrificante foi avaliada nos experimentos de atenuação natural e bioestimulação a partir da quantificação inicial e final de óleo lubrificante no solo. Os resultados obtidos para o experimento de biodegradação por atenuação natural indicaram um teor médio de 15,2% de óleo lubrificante no solo após 154 dias de biodegradação a 20 °C e uma eficiência de 49% na remoção de óleo lubrificante do solo nesse processo.

Para os experimentos de bioestimulação, foi obtido um valor médio de 17,4 % de óleo lubrificante no solo após o período experimental, indicando uma eficiência de 42 % para a biodegradação do poluente. A contagem de bactérias heterotróficas totais indicou um valor médio de 3×10^1 UFC.g⁻¹, ou seja, ocorreu uma diminuição no número de bactérias heterotróficas no solo em relação ao início dos experimentos. Esses resultados podem indicar uma seleção natural dos microrganismos degradadores do poluente e a eliminação dos microrganismos que não puderam se adaptar às condições ambientais após a contaminação do solo.

Embora os resultados indiquem uma maior produção de gás para os experimentos de bioestimulação no início do experimento, a eficiência do processo foi inferior ao observado para a atenuação natural. Uma possível explicação para o resultado obtido seria a ocorrência de um aumento na acidez do solo devido à adição de nutriente (persulfato de amônio), pois a adição de nitrogênio na forma amoniacal pode provocar acidez (OLIVEIRA *et al.*, 2005). Esse aumento de acidez poderia ter provocado uma diminuição na eficiência da biodegradação e no número de microrganismos presentes. Assim, recomenda-se o estudo do uso de diferentes nutrientes (nitrato de potássio ou nitrato de cálcio) ou a realização de correção de pH nos experimentos de bioestimulação. Um maior estudo da ocorrência de acidificação durante o processo de bioestimulação pode indicar alternativas para o aumento da eficiência desse processo.

O uso de nutrientes em processo de biorremediação pode apresentar resultados positivos ou negativos dependendo das diferentes situações de contaminação. Uma melhoria das condições de biodegradação de hidrocarboneto de petróleo pela adição de nutrientes, foi observada por Mariano (2006), em estudos realizados sobre a biodegradação de óleo diesel, tendo-se obtido uma eficiência de remoção de 45,5% do poluente, enquanto Bento *et al.* (2003) observaram uma maior eficiência para a atenuação natural em relação à bioestimulação.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para os respirômetros alternativos foram coerentes com o esperado, de acordo com cada diferente condição em que eles foram utilizados. Durante um período de 154 dias foi possível realizar a medida do gás carbônico produzido no solo sem adição de poluente e com adição de poluente, tendo-se observado a ocorrência de atenuação natural para o óleo lubrificante.

Foi observada uma eficiência de 49% na remoção de óleo lubrificante por atenuação natural e uma eficiência de 42% para a bioestimulação após 154 dias de biodegradação a 20 °C. Foi possível observar, ainda, a ocorrência de uma fase inicial de adaptação dos microrganismos às novas condições do meio (lag-fase) nos experimentos de atenuação natural. Um maior estudo da ocorrência de acidificação durante o processo de bioestimulação pode indicar alternativas para o aumento da eficiência desse processo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da pesquisa e à ATRASORB pelo apoio na realização dos trabalhos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDERSON, T. A.; GUTHRIE, E. A.; WALTON, B. T. Biorremediation. In: Environmental Science & Technology. V. 27, p. 2630-2636, 1993.
2. ANDRADE, C. A.; OLIVEIRA, C.; CERRI, C.C. Cinética de degradação da matéria orgânica de biossólidos. Bragantia, Campinas, v. 65, n4, p659-668, 2006.
3. AWWA/APHA/WEF. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 1998.
4. BARBIERI, S. M. Biodegradação de compostos aromáticos. EMBRAPA, São Paulo. p. 211-242, 1997.
5. BENTO, F.M., CAMARGO, F.A. O., OKEKE, B., FRANKENBERGER-JÚNIOR, W.T. Bioremediation of soil contaminated by diesel oil. Brazilian Journal of Microbiology. (34), 2003.
6. BORGES, R. M. H.; CAMMAROT, M. C.; FREIRE, D. D. C. Seleção das melhores condições debiodegradação em solo argiloso contaminado com petróleo. In: Anais do XV congresso Brasileiro de Química, Natal/RN. 2002.
7. CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: o problema é grave? Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.2, n.2, p.50-54, 1997.
8. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de Métodos de Análises de Solos. Rio de Janeiro, 1997.
9. MARIANO, A. P. Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel. Tese (doutorado) -162 f – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas Doutorado em Geociências e Meio Ambiente. 2006.
10. NADIM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. J. of Petrol.Sci. and Eng., v.26, p. 169-178, 1999.
11. NUVOLARI, A. Aplicação de Lodo de Esgotos Municipais no Solo: ensaios de respirometria para avaliar a estabilidade do lodo. Campinas, 1996. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia Civil - Universidade Estadual de Campinas, 1996.
12. OLIVEIRA, I.P., COSTA, K.A. P., SANTOS, K.J.G., MOREIRA, F.P. Considerações sobre a acidez dos solos de cerrado. Revista Eletrônica Faculdade Montes Belos, Goiás, ISSN 1808-8597, v.1, n.1, p. 01-12, 2005.
13. SEABRA, P. N. Uso da Biorremediação em Áreas Impactadas pela Indústria de Petróleo. In: Biodegradação (Editores: Melo, I. S.; Silva, C. M.; Seramin, S., Spessoto, A.), Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP, 2001.
14. VIVEIROS, M. Artigo: Cerca de 28 milhões de litros de óleo poluem SP por ano. Folha de S.Paulo, 06/08/2000.