

VI-021 – ATENUAÇÃO NATURAL DE RESÍDUOS OLEOSOS EM SOLOS COM DIFERENTES NÍVEIS DE EXPOSIÇÃO AO INTEMPERISMO

Diego Fontes Lustosa

Graduando em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET MG).

Lucas Henrique da Silva Novo Silvestre

Graduando em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET MG).

Yuri Tarso Miranda Reis

Graduando em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET MG).

Andréa Rodrigues Marques

Doutora em Ecologia, Conservação e Manejo da Vida Silvestre pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Professora do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (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 interferência antrópica no solo através de vazamentos, acidentes ambientais, descarte e tratamento inadequados é uma das causas da sua contaminação. Essa poluição traz malefícios ao meio ambiente e também a saúde humana. Dentre essas alterações, a disposição incorreta de resíduos é apontada como um problema com maior potencial de poluição em áreas que possuem algum monitoramento como uma Unidade de Conservação. Realizando essa detecção, julga-se necessário realizar formas de reparação de contaminantes em solos utilizando o processo de biorremediação, principalmente de resíduos como o óleo vegetal, um hidrocarboneto inerente a várias atividades humanas e de curta vida útil. Portanto, o presente trabalho avaliou o potencial de biorremediação por atenuação natural de um resíduo oleoso, comparando a capacidade de autodepuração de solos com exposições a diferentes fatores de intemperismo, de um fragmento florestal do Museu de História Natural da UFMG, em Belo Horizonte. Para realização dos experimentos, a amostragem de solo foi realizada em uma área de sub-bosque mata com cobertura vegetal densa e baixo nível de exposição a fatores de intemperismo (área A) e um acro que circundava o fragmento florestal com maior exposição a fatores de intemperismo (área B). Após a caracterização do solo, foram utilizados respirômetros de Bartha adaptados para medir a atividade microbiana através da medida do dióxido de carbono produzido na respiração basal do solo. Observou-se, baseado nos estudos realizados, que os solos das diferentes áreas possuíam parâmetros semelhantes e concluiu-se também que o solo sem exposição a fatores de intemperismo, quando contaminado, obteve melhores resultados para a biodegradação do óleo.

PALAVRAS-CHAVE: Atenuação Natural, Resíduos Oleosos, Biorremediação.

INTRODUÇÃO

A contaminação do solo por resíduos oleosos pode ocorrer de diversas maneiras como através de acidentes ambientais envolvendo vazamentos, disposição inadequada e falta de tratamento. Essa contaminação traz diferentes riscos à saúde humana, à fauna e à flora local (STOLL, GUPTA, 1997). Compostos oleosos e os resíduos gerados por sua utilização e formas inadequadas de descarte, geram diversos impactos ambientais, tais como a contaminação do solo, de mananciais hídricos e o desequilíbrio de ecossistemas.

As Áreas de Proteção Ambiental (APA) desempenham um papel fundamental na preservação da biota e demais atributos naturais de uma região. Devido a este importante papel é necessário avaliar a resiliência dessas áreas através de fatores como a qualidade do solo. Uma maneira de avaliar este fator é verificar a capacidade de um solo em combater contaminações sejam elas provenientes de ação antrópica ou não, através de possíveis técnicas de tratamento do solo que possam vir a ser utilizadas.

A biorremediação, é um processo que utiliza a capacidade natural dos micro-organismos de degradar substâncias tóxicas, transformando-as em outras menos tóxica ou não (MARTINS et al., 2003) e apresenta-se como alternativa de tecnologia limpa para o tratamento para solos contaminados por resíduos oleosos (MACIEL et al., 2010). A biorremediação utiliza, para a descontaminação dos locais, micro-organismos autóctones ou alóctones (ANDRADE et al., 2010).

A avaliação de fatores que podem limitar o processo de biodegradação antes de se utilizar um tratamento biológico se faz necessária. Dentre as alternativas para a biorremediação, pode-se citar a atenuação natural e a bioestimulação. Na atenuação natural monitorada, a degradação do poluente orgânico presente no solo ocorre sem adequação de qualquer condição ambiental, onde a desestruturação do poluente é realizada pelos micro-organismos nativos do local, devido à adaptação natural destes à presença do contaminante (PERELO, 2010). Esses micro-organismos passam, então, a utilizar o composto orgânico poluente como fonte de carbono (DEON et al., 2012). O processo de bioestimulação consiste em introduzir nutrientes adicionais na forma de fertilizantes orgânicos e/ou inorgânicos na área contaminada, incentivando o crescimento de micro-organismos capazes de degradar os poluentes existentes no meio (MILLER, 2010) e, com isso, promovendo o aumento da população microbiana e consequentemente, uma degradação mais rápida do contaminante (KANISSERY; SIMS, 2011).

A biorremediação de solos contaminados com resíduos oleosos depende da capacidade de assimilação desses compostos pelos micro-organismos (WETLER-TONINI et al., 2010). A atenuação natural é um processo em que micro-organismos utilizam o contaminante oleoso como fonte de carbono para seu metabolismo, reduzindo desta forma a concentração do contaminante ao longo do tempo (BEZERRA, 2009). Muitos micro-organismos que crescem na presença de contaminantes oleosos atuam como agentes ativos de superfície que reduzem a energia livre do sistema, diminuindo, assim, a tensão superficial e interfacial dos líquidos, que agem como emulsificantes (BUENO et al., 2010), sendo estes constituídos por uma porção hidrofílica e outra hidrofóbica (COSTA et al., 2010). Essa propriedade aumenta a solubilidade e a disponibilidade de poluentes hidrofóbicos aos micro-organismos, aumentando o potencial de biodegradação (COSTA et al., 2010). Dentre os organismos que são capazes de realizar a degradação de resíduos oleosos podem-se citar as bactérias (PINTO et al., 2009), as leveduras (FONTES et al., 2008) e os fungos filamentosos (COLLA et al., 2010).

O método de atenuação natural se mostra positivo para ser utilizado em APAs e outras áreas de conservação ambiental devido ao fato de aproveitar o alto potencial microbiológico já existente no solo, não correr o risco relacionado à introdução de organismos exóticos e ocorrer com menor interferência humana possível.

OBJETIVOS

Neste trabalho objetivou-se avaliar a possibilidade de atenuação natural de resíduo oleoso em solos provenientes de duas áreas florestais (sub-bosque e acero) submetidas a diferentes níveis de exposição ao intemperismo.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

O estudo foi realizado no Museu de História Natural da UFMG, localizado na cidade de Belo Horizonte – MG (19° 53'S e 43°54'O), que possui uma área de 600.000 m². É um importante espaço de preservação da biodiversidade, que abriga inúmeras espécies da fauna e flora brasileiras. As áreas amostradas foram: área A: sub-bosque mata com cobertura vegetal densa e baixo nível de exposição a fatores de intemperismo; área B: acero que circunda o fragmento florestal com maior exposição a fatores de intemperismo.

Amostragem e caracterização do solo

A amostragem do solo foi realizada de acordo com o Manual de Método de Análise de Solo (EMBRAPA, 2011). As amostras de solo foram homogeneizadas e as correspondentes capacidades de campo foram determinadas.

A determinação do Carbono da Biomassa Microbiana do Solo (BMS-C) foi realizada com a finalidade de indicação de alterações ocorridas no solo através do método de fumigação-extração (CFE) segundo Vance et al. (1987), sendo $k_c=0,33$ (SPARLING, 1992). A fumigação foi realizada com adição de clorofórmio diretamente nas amostras (WITT et al., 2000) mantendo-as em local escuro por 24 horas. A extração e quantificação do carbono microbiano foi realizada pelo método de Walkley e Black (1934) modificado por Tedesco et al. (1995). O cálculo da respiração basal (RBS) (SILVA, 2007) é dado pela equação 1:

$$\text{RBS (mg de C-CO}_2 \text{ Kg}^{-1} \text{ solo hora}^{-1}) = ((V_b - V_a) \times M \times 6 \times 1000) / (P_s \times T) \quad (1),$$

onde:

V_b (mL) = volume de ácido clorídrico gasto na titulação da solução controle (branco),

V_a (mL) = volume gasto na titulação da amostra,

M = molaridade exata do HCl,

P_s (g) = massa de solo seco,

T = tempo de incubação da amostra em horas,

e do quociente metabólico (qCO₂) do solo (SILVA, 2007) pela equação 2:

$$\text{qCO}_2 \text{ (mgC - CO}_2\text{g}^{-1} \text{ BMS-C h}^{-1}) = \text{RBS} / \text{BMS-C} \times 10^{-3} \quad (2).$$

Experimentos de atenuação natural

Para a preparação dos microcosmos e estudo do processo de biodegradação, a amostra de solo foi peneirada em peneiras com abertura de 3,5 mm. A umidade foi ajustada para 60% da capacidade de campo para área A e 44% da capacidade de campo para área B e o solo foi contaminado com óleo de soja. A proporção de óleo utilizada na contaminação foi de 5% m/m.

Foram utilizados respirômetros de Bartha adaptados (PEDROTI, 2007, OLIVEIRA et al., 2001) para medir a atividade microbiana através da medida do dióxido de carbono produzido na respiração basal do solo. Nos respirômetros, a produção de dióxido de carbono, que se dissolvia em uma solução de hidróxido de potássio, era medida periodicamente por titulação do hidróxido de potássio residual utilizando-se o ácido clorídrico como titulante. Os experimentos foram realizados em triplicata durante um período experimental de 27 dias e conduzidos de maneira a se avaliar diferentes condições de biorremediação para o óleo no solo. Um resumo das condições experimentais é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Resumo das condições experimentais

| Experimento | Descrição |
|-------------|--------------------|
| 1 | Solo A |
| 2 | Solo A contaminado |
| 3 | Solo B |
| 4 | Solo B contaminado |

A produção de dióxido de carbono foi medida conforme a ABNT (1999) e obtida pela equação 3:

$$\text{CO}_{2\text{gerado}}(\text{mg CO}_2) = (V_B - V_A) \times 50 \times 0,044 \times f_{\text{HCl}} \quad (3)$$

onde:

V_B = volume de HCl 0,1 N utilizado para titular o branco, em mL;

V_A = volume de HCl 0,1 N utilizado para titular o tratamento, em mL;

50 = fator de transformação de equivalente em molar;

0,044 = fator de conversão de molar em miligrama;

f_{HCl} = fator de correção da normalidade do HCl.

Após o final dos experimentos de atenuação natural, realizou-se a caracterização do solo com determinação do teor de óleo residual nos diferentes tipos de solo (AWWA/APHA/WEF, 2012).

Análise estatística

Para comparar as médias da produção acumulada de $\text{CO}_{2(g)}$, avaliar a remoção de óleo do solo e verificar se houve uma diferença estatisticamente significativa entre os experimentos, realizou-se uma análise estatística, utilizando o método de análise de variância (ANOVA) e os valores médios foram comparados através do Teste de Turkey ($P \leq 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos através do método CFE para o Carbono da Biomassa Microbiana (BMS-C) são apresentados na Tabela 2. Esses resultados indicam que, independentemente das características das áreas onde foram coletadas as amostras, os solos não apresentaram diferença significativa na quantidade de carbono da biomassa microbiana provavelmente porque ambas as amostras se originam de áreas dentro de uma unidade de conservação, o que, segundo Roscoe et al. (2006), propicia condições mais adequadas para o crescimento microbiano.

Tabela 2: Parâmetros utilizados para caracterização das áreas A e B do fragmento florestal do Museu de História Natural da UFMG.

| Áreas | BMS-C (mg de C. kg^{-1})* | RBS (mg. $\text{kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$)* | $q\text{CO}_2$ (mg. $\text{kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$)* |
|-------|-------------------------------------|--|---|
| A | $1278,41 \pm 198,86$ | $28,17 \pm 2,12$ | $22,26 \pm 2,41$ |
| B | $1268,94 \pm 156,46$ | $26,62 \pm 1,70$ | $21,14 \pm 2,33$ |

* Carbono da biomassa microbiana (BMS-C), respiração basal (RBS) e coeficiente metabólico ($q\text{CO}_2$) do solo.

O quociente metabólico do solo (Tabela 2) apresentou valores semelhantes para as áreas A e B o que significa que a eficiência na utilização da biomassa microbiana do solo também é semelhante nas duas áreas (SILVA et. al., 2007). Os resultados obtidos para RBS, BMS-C e $q\text{CO}_2$ para as áreas A e B (Tabela 2) são semelhantes aos resultados apresentados por Pereira et al. (2008) para uma mata nativa.

A partir dos resultados obtidos na respirometria (Figura 1), foi possível observar que houve maior produção de CO_2 no solo da área A contaminado com óleo de soja indicando que ocorreu maior estímulo da atividade microbiana para esse solo. Foi possível observar, ainda o crescimento de hifas de fungos filamentosos nas amostras de solo da área A.

Silva e Espósito (2004) relataram que fungos filamentosos exibem uma eficiência na degradação de diferentes frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, e mostraram que esses fungos degradam com mais facilidade os compostos saturados, degradando com menor eficiência a fração aromática. Os fungos participam nas reações de transformação assimilando hidrocarbonetos como única fonte de carbono e energia, resultando na formação de dióxido de carbono. Essa transformação pode ser também através da reação de oxi-redução (SINGH, 2006). Em certos casos, os fungos podem iniciar quebrando ou modificando hidrocarbonetos complexos apesar de não ocorrer seu crescimento, pois algum grau de conversão parcial pode estar ocorrendo na presença de um substrato alternativo atuando como uma fonte de carbono e energia (SINGLETON, 2001).

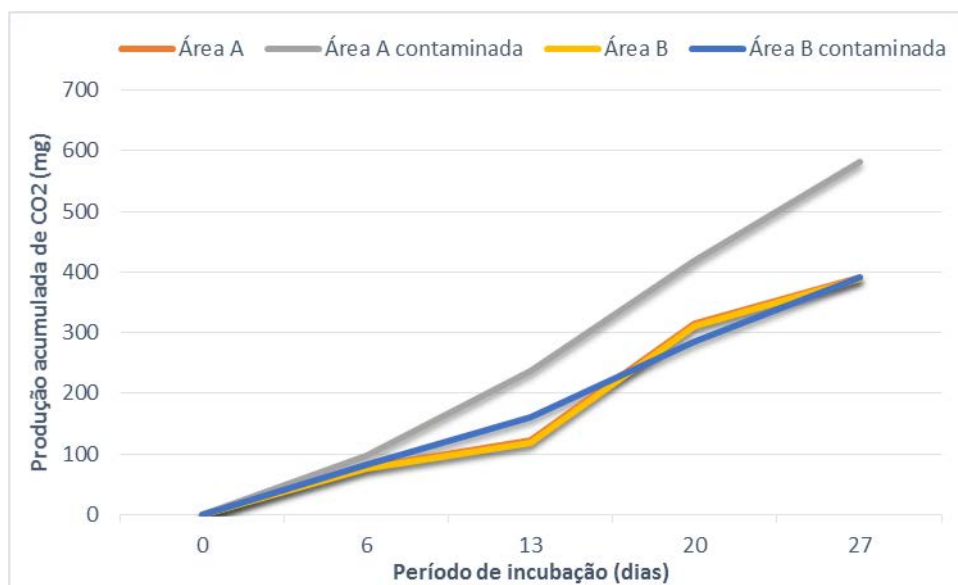


Figura 1: Produção acumulada média de CO₂ (mg) do solo contaminado ou não das duas áreas A e B do fragmento florestal do Museu de História Natural da UFMG.

Como é possível observar na Figura 1, independentemente das condições do local de coleta as amostras não contaminadas das áreas A e B produziram quantidades semelhantes de CO₂ ao final dos 27 dias e não foi observada diferença estatisticamente significativa na produção acumulada de CO₂. Pode-se confirmar também que, na presença do contaminante, o solo da área A, que apresentava maior cobertura vegetal, apresentou maior produção de CO₂, indicando a maior capacidade de adaptação dos micro-organismos autóctones ao poluente e melhores condições para biodegradação do óleo. A análise estatística indicou que a produção de CO₂ nos experimentos com o solo A contaminado (581,2 mg) apresentou diferença estatisticamente significativa ($p=0,018982$) em relação ao solo A sem contaminação (392,0 mg).

A análise do teor de óleo residual no solo indicou valores médios de $3,23 \pm 0,37$ % para o solo A e $3,93 \pm 0,39$ % para o solo B, entretanto não foi observada uma diferença estatisticamente significativa entre os resultados.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a respiração basal (RBS), carbono da biomassa microbiana (BMS-C) e quociente metabólico (qCO_2) do solo para as áreas A e B foram compatíveis com os valores esperados para uma mata nativa. Os parâmetros analisados nesses solos foram similares devido à proximidade do local e devido ao fato de ambos estarem em uma unidade de conservação.

O solo da área A contaminado com óleo de soja apresentou um aumento na produção de CO₂, em relação ao solo sem contaminação, indicando a biodegradação do poluente. O solo da área A apresentou uma maior capacidade de adaptação dos micro-organismos autóctones ao poluente e a existência de melhores condições para a biodegradação do óleo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CEFET-MG pelo auxílio à pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14283: Resíduos em solos: determinação da biodegradação pelo método respirométrico. Rio de Janeiro. 1999.
2. ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de Solos contaminados por Petróleo e seus derivados. *Eclética Química*, Marília, v. 35, n. 3, p. 17-43, 2010.
3. AWWA/APHA/WEF. Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater. 22th Ed., 2012.
4. BEZERRA, R. S. Avaliação da adição de PRP no tratamento de solo contaminado por petróleo. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17, 2009, Ijuí. Anais... Ijuí: UNIJUI, 2009.
5. BUENO, S. M.; SILVA A. N.; GARCIA-CRUZ, C. H. Estudo da produção de biossurfactante em caldo de fermentação. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 7, p. 1572-1577, 2010.
6. COLLA, L. M.; RIZZARDI, J.; PINTO, M. H.; REINEHR, C. O.; BERTOLIN, T. E.; COSTA, J. A. V. Simultaneous production of lipases and biosurfactants by submerged and solid state bioprocess. *Bioresource Technology*, Essex, v. 101, p. 8308-8314, 2010.
7. COSTA, L.; DELLAMATRICE P. M.; DE SOUSA M. V.; SILVA, G. M. M. Biorremediação de uma área contaminada com o inseticida metamidofós por *Corynebacterium* sp. *Conexão Ciência e Tecnologia*, Aracati, v. 4, n. 1, p. 17-23, 2010.
8. Deon, M. C.; Rossi, A.; Dal'Magro, C.; Reinehr, C. O.4; Colla, L. M. Bioremediation of contaminated soil with oils residuals through bioaugmentation and natural attenuation. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 33, n. 1, p. 73-82, jan./jun. 2012.
9. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPQ, 2011.
10. FONTES, G. C.; AMARAL, P. F. F.; COELHO, M. A. Z. Produção de Biossurfactantes por levedura. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2091-2099, 2008.
11. KANISSERY, R. G.; SIMS, G. K. Biostimulation for the enhanced degradation of herbicides in soil. *Applied and Environmental Soil Science*, v. 2011, ID 843450, 10 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/843450>
12. MACIEL, C. C. S.; TAKAKI, G. M. C.; GUSMÃO, N. B. Potencialidade de fungos filamentosos em degradar óleos lubrificantes. *Revista Eclesiástica Brasileira*, Petrópolis, v. 3, n. 1, p. 58-64, 2010.
13. MARTINS, A. P. R.; DINARDI, A. L.; FORMAGI, V. M.; LOPES, T. A.; BARROS, R.; CONEGLIAN, C. M R; BRITO, N. N.; DRAGONI, S. G.; TONSO, S. Biorremediação. In: III FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, 2003, Rio Claro. III Fórum de Estudos Contábeis, 2003.
14. MILLER, H. Bioestimulation as a form of bioremediation of soil pollutants. *Basic Biotechnology Journal*, v. 6, n. 1, p. 7-12, 2010.
15. OLIVEIRA, J. R. A., MENDES, I. C., VIVALDI, L. Carbono da biomassa microbiana em solos de Cerrado sob vegetação nativa e sob cultivo: Avaliação dos métodos de Fumigação-Incubação e Fumigação-Extração. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 25, p. 863-871, 2001.
16. PEDROTI, G. I. Ensaio de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos. 2007. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.
17. PEREIRA, F. H.; MERCANTE, F. M.; PADOVAN, M. P. Biomassa microbiana do solo sob sistemas de manejo com diferentes coberturas vegetais. *Revista Brasileira de Agroecologia*, Mato Grosso do Sul, v. 3, p.130-133, 2008.
18. PERELO, L. W. In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 177, n. 1/3, p. 81-89, 2010.
19. PINTO, M. H.; MARTINS, R. G.; COSTA, J. A. V. Avaliação cinética da produção de biossurfactantes bacterianos. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2104-2108, 2009.
20. ROSCOE, R. et al. Biomassa microbiana do solo: fração mais ativa da matéria orgânica. In: ROSCOE, R. et al. (Ed.). *Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas conservacionistas: modelagem matemática e métodos auxiliares*. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2006. p. 163-198.

21. SILVA, M.; ESPOSITO, E. O papel dos fungos na recuperação ambiental. In: Espósito, E.; Azevedo, J.L. (orgs). Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia. Caxias do Sul: Educ, p. 337 – 378, 2004.
22. SILVA, E. E.; AZEVEDO, P. H. S.; DE-POLLI, H. Determinação do Carbono da Biomassa Microbiana. 2007. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAB-2010/34389/1/cot098.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2015.
23. SINGH, HARBHAJAN. Mycoremediation: fungal bioremediation. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 617p. 2006.
24. SINGLETON, I. Fungal remediation of soils contaminated with persistent organic pollutants. In: G.M. Gadd (ed.) Fungi in bioremediation. v. 23, p. 79–96, 2001.
25. SPARLING, G. P. Ratio of microbial biomass carbon to soil organic carbon as a sensitive indicator of changes in soil organic matter. Aust. J. Soil Res., 30:195-207, 1992.
26. STOLL, U. AND GUPTA, H. Management strategies for oil and grease residues. Waste Management & Research, v. 15, p. 23-32, 1997.
27. TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre, Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1995. 174p. (Boletim Técnico de Solos, 5)
28. VANCE, E. D.; BROOKES, P. C.; JENKINSON, D. S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. Soil Biology and Biochemistry, v.19, p.703-707, 1987.
29. WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An Examination of the Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. Soil Science, v. 37, p. 29-37, 1934.
30. WETLER-TONINI, R. M. C.; REZENDE, C. E.; GRATIVOL, A. D. Degradação e biorremediação de compostos do petróleo por bactérias: revisão. Oecologia Australis, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, p. 1025-1035, 2010.
31. WITT, C.; GAUNT, J. L.; GALICIA, C. C.; OTTOW, J. C. G.; NEUE, H. U. A rapid chloroform-fumigation extraction method for measuring soil microbial biomass and nitrogen in flooded rice soils. In: Biology and Fertility of Soil, v. 30, n. 5-6, p. 510-519, 2000.