



VI-260 - AVALIAÇÃO DO USO DE PERÓXIDOS SÓLIDOS NA BIORREMEDIÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBONETOS E SEUS EFEITOS

Diosnel Antonio Rodríguez López ⁽¹⁾

Engº de Minas pela UFOP, M.Sc. pela UFRGS, Dr.-Ing.pela TU-Berlim, Prof. Do Depto. de Engenharias e do PPGTA da Universidade de Santa Cruz do Sul-UNISC-RS.

Daniela Mueller ⁽²⁾

Técnica em Tratamento de Resíduos Industriais e acadêmica do curso de Engenharia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.

Sara Regina Allebrandt ⁽³⁾

Bióloga pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS - RS. Mestre em Tecnologia Ambiental pelo PPGTA da Universidade de Santa Cruz do Sul-UNISC-RS.

Marquion Jose Vaz ⁽³⁾

Engº Ambiental pela UNISC e Mestrando do PPGTA da Universidade de Santa Cruz do Sul-UNISC-RS.

Endereço ⁽¹⁾- Av. Independência, 2293-Bairro Universitário, CEP: 96815-900 Brasil - Tel: +55 (51) 3717-7300- Fax: +55 (51) 3717 7382 – dlopez@unisc.br

RESUMO

O presente trabalho objetiva avaliar a efetividade do uso de peróxidos sólidos de cálcio na biorremediação de solos contaminados por derivados de petróleo e seus efeitos sobre os materiais e microorganismos presentes na área de uso. Os peróxidos sólidos são capazes de liberar oxigênio e substratos primários de forma contínua em contato com a água. O oxigênio liberado, juntamente com os nutrientes contidos no substrato ou adicionados em separado, promove a bio-aumentação dos microorganismos presentes na área contaminada, conduzindo a um aumento da taxa de biorremediação dos poluentes. A liberação do oxigênio é realizada de forma lenta uma vez que a solubilidade dos mesmos é muito baixa. Os peróxidos mais utilizados atualmente são o de cálcio e de magnésio. O carbonato de sódio peroxihidratado também pode ser utilizado, mas precisa de encapsulamento devido a sua alta solubilidade em água. Os peróxidos de cálcio e de magnésio podem aumentar o pH do solo rapidamente em solos com pouca capacidade neutralização. Dessa forma, um pH muito alcalino e a presença de oxidante podem incentivar a degradação de materiais que entram em contato com esta solução, promovendo a solubilização de metais, por exemplo.

PALAVRAS-CHAVE: biorremediação, peróxido sólido, bioaumentação, bioestimulação

INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e das águas subterrâneas por derramamento de petróleo e derivados é um problema que vem ganhando grande importância no Brasil nos últimos anos em função dos diagnósticos crescentes de áreas impactadas (SCHNEIDER, 2003). Em decorrência das descobertas dos casos de vazamentos em postos de combustíveis, as contaminações de solos por hidrocarbonetos derivados de petróleo têm sido alvo de inúmeras pesquisas e constitui um desafio para os profissionais que atuam no saneamento ambiental, em função da complexidade dos fenômenos geoquímicos e bioquímicos que são catalisados a partir de sua inserção no subsolo. Além disso, tem sido motivo de preocupação e repercussão na sociedade, pois essas contaminações com substâncias tóxicas podem atingir as águas subterrâneas, que estão sendo ou serão usadas como fonte de abastecimento para consumo humano. (MARIANO, 2006)

Em maio de 2002, a CETESB divulgou pela primeira vez a lista de áreas contaminadas, registrando a existência de 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo. O registro das áreas contaminadas vem sendo constantemente atualizado e, após sete atualizações, o número de áreas contaminadas totalizou, em novembro de 2007, 2.272 áreas contaminadas. O gráfico da Figura 01 apresenta a evolução do número de áreas contaminadas cadastradas e a evolução da classificação obtida em função do gerenciamento efetuado pela CETESB (contaminada sem proposta de remediação, contaminada com proposta de remediação, remediação em andamento e remediação concluída). Destaca-se que essas classificações começaram a ser publicadas a partir de 2004.

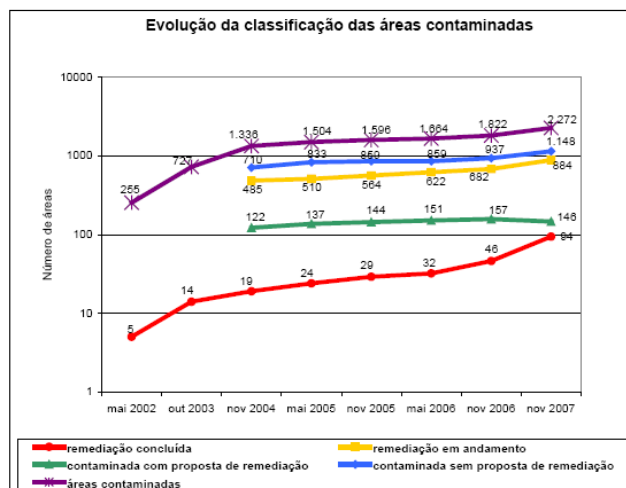


Figura 01: Evolução da classificação das áreas contaminadas até novembro de 2007.

Diante desse cenário, vários métodos podem ser empregados para remover hidrocarbonetos do solo e água subterrânea tais como extração de vapor do solo, bombeamento e biorremediação. Não há uma regra geral que determine o melhor tratamento de uma área contaminada específica. (MARIANO, 2006). Cada caso deve ser analisado individualmente, avaliando suas particularidades. Segundo Ferreira (2000), para que a tecnologia a ser escolhida apresente a eficácia esperada, faz-se necessária a compreensão das características químicas do contaminante e os mecanismos de transferência de massa que influenciam o sistema.

Neste sentido, a biorremediação pode ser considerada como uma nova tecnologia para tratar locais contaminados mediante o uso de agentes biológicos capazes de modificar ou decompor poluentes alvos. As estratégias de biorremediação incluem: a utilização de microrganismos autóctones, ou seja, do próprio local, sem qualquer interferência de tecnologias ativas de remediação (biorremediação intrínseca ou natural); a adição de agentes estimulantes como nutrientes, oxigênio e biossurfactantes (bioestimulação); e a inoculação de consórcios microbianos enriquecidos (bioaumento) (BENTO, 2003).

Dentre as técnicas de remediação citadas acima, o uso de peróxidos sólidos, como o peróxido de magnésio, é uma alternativa atrativa e viável para a remediação de águas contaminadas por derivados de petróleo. Os peróxidos sólidos são capazes de liberar oxigênio e substratos primários de forma contínua em contato com a água. O oxigênio liberado promove a bio-aumentação dos microrganismos presentes na área contaminada, conduzindo a um aumento da taxa de biorremediação dos poluentes.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é analisar a efetividade da aplicação de peróxidos sólidos de cálcio enriquecidos com sais de fosfato como fonte de oxigênio e nutrientes em processos de biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos deste trabalho o mesmo foi dividido em 2 partes. Na primeira se buscará caracterizar a efetividade da biodegradação de compostos orgânicos, presentes no solo, incentivada pela aplicação de peróxido de cálcio. Na segunda parte foi analisado o efeito da aplicação destes produtos sobre a contaminação presente na água subterrânea.

Os ensaios de biodegradação foram realizados no Laboratório de Resíduos Sólidos e de Tratamento de Efluentes do curso de Engenharia Ambiental da UNISC. O solo utilizado é proveniente de uma área de distribuição de combustíveis, retirado durante o processo de remoção e troca de tanques de combustíveis perfurados.

Os ensaios foram realizados em colunas de acrílico de 20cm x 20cm de base e 60cm de altura, conforme observado na Figura 02.



Figura 02: Simulação dos ensaios nas colunas de acrílico.

Na primeira coluna, o solo contaminado com hidrocarbonetos, foi colocado preenchendo uma altura de 50 cm. No laboratório foi preparada a solução de peróxido de cálcio. Neste trabalho não se apresenta o detalhamento da forma de produção do peróxido uma vez que isso se encontra em fase de patenteamento. Este peróxido foi utilizado para a preparação de uma solução de 20% (w/w), a qual foi injetada em intervalos de 30 dias no solo contaminado. A quantidade de solução a injetar foi realizada de tal forma que se obtenha uma proporção de O_2 :TPH de 3:1. As quantidades injetadas foram monitoradas de tal forma que o pH do solo não ultrapassasse o pH=9. A umidade do solo foi mantida em 75% por meio de adição de água destilada. Antes das injeções, as amostras de solos foram retiradas e encaminhadas para análises nos laboratórios específicos. Além das análises químicas foi realizada também a contagem das unidades formadoras de colônia (UFC) para determinar se houve crescimento da população bacteriana durante o teste.

A análise da efetividade biorremediação estimulada pelo peróxido encima dos contaminantes dissolvidos na água foi realizada por meio de ensaios dinâmicos dentro de uma segunda coluna. Para isto a coluna 02 foi preenchida com o mesmo solo contaminado da etapa anterior e recebeu a injeção das soluções de peróxido de acordo com o detalhado anteriormente. Posterior à injeção, a coluna foi preenchida com água destilada. Dessa forma, parte do contaminante foi solubilizada na água, assim como os produtos da solubilização dos peróxidos. Esta água de preenchimento foi drenada pela parte inferior da coluna com uma velocidade igual a 3 cm/dia. Uma amostra de água drenada foi coletada a cada 15 dias e enviada para análise em laboratórios. Os componentes a analisar foram BTEX, TPH-GRO e TPH-DRO. O nível de água dentro da coluna foi mantido constante por meio da adição de água destilada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises dos compostos BTEX e TPH-GRO e DRO tanto da amostra bruta como das duas primeiras amostras de monitoramento estão apresentadas nas Tabelas 01 e 02.

Tabela 01: Resultados da contaminação do solo (BTEX)

Amostra de solo Contaminado	Benzeno (µg/kg)	Tolueno (µg/kg)	Etilbenzeno (µg/kg)	Xileno (µg/kg)
Bruto	685,83	419,08	661,02	1.112,68
Tratado – 12 dias	2.092,75	1.107,31	1.220,79	2.968,79
Tratado – 26 dias	861,77	415,78	316,00	828,74
Tratado – 60 dias	246,74	72,03	101,25	95,92
Redução	58,82%	62,45%	74,11%	72,1%

**Tabela 02: Resultados da contaminação do solo (TPH – DRO e TPH – GRO)**

Amostra de solo Contaminado	TPH – DRO (µg/Kg)	TPH - GRO (µg/Kg)
Bruto	166.969,16	32.260,95
Tratado – 12 dias	176.039,89	85.630,31
Tratado – 26 dias	63.996,27	21.831,25
Redução	63,7%	74,5%

Como pode ser observado, os valores das concentrações desses componentes na amostra bruta são bem inferiores aos analisados na primeira amostra após a aplicação do produto. Embora tenham sido coletadas amostras compostas para as análises, estas diferenças podem estar associadas a uma heterogeneidade do solo, uma vez que estas amostras brutas foram coletadas diretamente no ponto de acumulação do solo, sem que este tivesse sido homogeneizado.

Já a amostra enviada após os 26 dias de tratamento apresentou uma significativa redução nas concentrações dos componentes acima citados. No caso dos BTEX, a redução foi de 58,82%, 62,45%, 74,11% e 72,1% para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno respectivamente. Estes resultados mostram que os compostos etilbenzeno e xileno degradaram antes que os compostos benzeno e tolueno. No caso do benzeno nota-se uma redução menor do que os outros compostos embora o benzeno seja mais biodisponível para biodegradação (menor arranjo molecular e maior solubilidade) que os outros componentes.

A análise das remoções dos componentes BTEX mostra dependência da concentração inicial dos mesmos. Dessa forma, observa-se que uma maior degradação do etilbenzeno e do xileno é acompanhada de uma baixa degradação do benzeno e do tolueno. RENE et al. (2007) demonstraram que o aumento da concentração de benzeno e tolueno nas amostras estimula o crescimento de biomassa, aumentando a taxa de degradação dos compostos BTEX, enquanto que severos efeitos antagônicos foram observados quando a concentração de Xilenos aumenta nas amostras.

As principais razões para os severos efeitos antagônicos estão associadas a inibições competitivas, toxicidade e a formação de enzimas tóxicas intermediárias não específicas. Esses mesmos autores constataram que os efeitos antagônicos têm relação com a concentração de BTEX inicial. Segundo eles, a remoção do BTEX depende da concentração inicial destes elementos, mas a eficiência das degradações individuais depende das concentrações iniciais dos outros substratos. Os resultados, aqui apresentados, mostram que a ordem de degradação foi Etilbenzeno>Xileno>Tolueno>Benzeno. Os resultados da Tabela 03 mostram reduções das concentrações de TPH – DRO e TPH – GRO de 63,7% e 74,5% respectivamente em 26 dias. A remoção do TPH-GRO do solo contaminado é mais eficiente que a do TPH-DRO. Isto se justifica por que o TPH-GRO é composto de hidrocarbonetos com estruturas mais favoráveis a biodegradação encontrados principalmente na gasolina (normalmente estes compostos são mais voláteis e mais solúveis na água que os componentes do TPH-DRO).

As análises de BTEX, TPH-DRO e THP-GRO na amostra da coluna 02 seguiram as normas do EPA5021A/8015D, EPA 8015D e os resultados em relação à concentração destes compostos na água estão na Tabela 03.

Tabela 03: Resultados da contaminação presente na água (BTEX).

Amostra da Água Contaminada	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xileno (µg/L)
Bruto*	0	0	0	0
Tratado – 12 dias	154,78	59,55	87,89	163,13
Tratado – 26 dias	47,00	20,54	60,06	63,65%
Redução	69,6%	65,5%	32,0%	61,0%

Já a amostra enviada após os 26 dias de tratamento apresentou uma redução nas concentrações dos componentes acima citados. Para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno a redução foi de 69,9%, 65,5%, 32,0% e 61,1% respectivamente. Estes resultados mostram que os compostos benzeno e tolueno degradaram com mais facilidade do que o xileno e etilbenzeno. O benzeno apresentou uma maior redução do que os outros



compostos. Isto pode ser justificado por ele ter uma maior solubilidade que os outros componentes. Os resultados em relação à concentração de TPH-DRO e TPH-GRO na água estão na Tabela 04.

Tabela 04: Resultados da contaminação presente na água (TPH – Total)

Amostra da água Contaminado	TPH – DRO (µg/Kg)	TPH - GRO (µg/Kg)
Bruto*	0,0	0,0
Tratado – 12 dias	9.910,98	11.311,07
Tratado – 26 dias	7.125,91	7.466,28
Redução %	71,9	66,01

Os resultados mostram redução significativa das concentrações de TPH – DRO e de TPH – GRO de 71,9% e de 66,01%. Assim como já foi observado anteriormente, a remoção do TPH-DRO é mais eficiente que a do TPH-GRO. Isso pode estar associado à maior solubilidade destes componentes na água, o que aumenta a sua disponibilidade para biodegradação.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

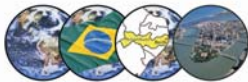
O presente trabalho avaliou o uso de peróxidos de cálcio como fonte de oxigênio para estimular a bioaumentação microbiológica e, com isso, promover a biodegradação de hidrocarbonetos derivados de petróleo presentes no solo (fase sólida) e dissolvidos em água (fase líquida).

Os resultados permitem concluir que a aplicação de peróxidos sólidos promovem um aumento do pH do solo como consequência da reação alcalina do cálcio no meio. A aplicação de uma solução de peróxido de cálcio elevou o pH do solo de 7,04 para 9,5. Porém, a capacidade tampão do solo, associado com a geração de ácidos orgânicos derivados da degradação dos hidrocarbonetos, neutralizaram esses valores num intervalo curto de tempo, mantendo o pH do solo num valor médio de 8,00. Esse valor médio de pH é considerado adequado para promover liberação de oxigênio pela reação do peróxido sólido.

O oxigênio liberado, juntamente com os nutrientes contidos no substrato ou adicionados em separado, promoveu a bio-aumentação dos microorganismos presentes na área contaminada, conduzindo a um aumento da taxa de biorremediação dos poluentes. A liberação do oxigênio é realizada de forma lenta uma vez que a solubilidade dos mesmos é muito baixa. A efetividade do processo de degradação dos contaminantes no solo e na água e da bioaumentação foram acompanhadas por meio de análises químicas e contagem de unidades formadoras de colônia (UFC) de fungos e bactérias. O número de UFC constadas após 26 dias de ensaio foi oito vezes maior que o analisado na amostra bruta. Isto é um indicativo de que a liberação de oxigênio pela dissolução do peróxido e a adição de nutrientes incentivaram o crescimento bacteriano. A umidade do solo se manteve na faixa de 80-90%. O oxigênio dissolvido mostra que valores médios acima de 3,0 mg.L-1 porém nos dias de aplicação do produto a concentração do OD atingiu valores 4,5 mg.L-1.

As análises das concentrações dos componentes analisados no solo e na água mostraram que houve uma redução significativa durante o período destes testes, o que demonstra que o aumento da população de microorganismos foi efetivo na degradação destes compostos contaminantes. Os resultados mostraram que a após 26 dias da aplicação do peróxido e dos nutrientes houve uma redução no solo de 58,82%, 62,45%, 74,11% e 72,1% nas concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno respectivamente. Da mesma forma foi observada uma redução média de 67,6% na concentração dos hidrocarbonetos totais derivados de petróleo (TPHs).

Os resultados obtidos na análise da água saturada demonstraram uma redução importante nas concentrações de BTEX. As reduções médias analisadas foram 69,9% para o benzeno, 65,5%, para o tolueno, 32,0% para o etilbenzeno e 61,1% para o xileno. Os valores analisados mostraram que a degradação dos BTEX seguiu a sequência Benzeno>Tolueno>Xileno>Etilbenzeno. Esta ordem na degradação pode ser associada à solubilidade de cada composto, que são: Benzeno, 1791 mg.L-1; Tolueno, 530 mg.L-1; Etilbenzeno, 200 mg.L-1 e Xileno, 175 mg.L-1. Em relação à eficiência dos resultados de TPH – DRO e de TPH – GRO para a água foram de 71,9% e de 66,01% o que corresponde a uma remoção média de 68,76 % de TPH total em 26 dias.



Este trabalho mostra que é possível produzir um composto oxidante sólido (peróxido de cálcio) a um custo muito menor ao produto importado ofertado no mercado com alta eficiência que pode ser utilizado como fonte de oxigênio para a bioaugmentação e promoção do processo de biorremediação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVAREZ, P. J. J.; ANID, P. J.; VOGEL, T. M. Kinetics of aerobic biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material. *Biodegradation*. V. 2, p. 43-51, 1991.
2. BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. O.; OKEKE, B. Bioremediation of soil contaminated by diesel oil, *Brazilian Journal of Microbiology*, v.34 (Supl.1), p. 65-68, 2003.
3. BERWANGER, D. J.; BARKER, J. F. Aerobic biodegradation of aromatic and chlorinated hydrocarbons commonly detected in landfill leachate. *Water Pollution Research Journal of Canada*, v. 23, p. 460-475, 1988.
4. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em: 20 março. 2008.
5. MARIANO, Adriano Pinto. Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo Diesel. Rio Claro: [s.n.], 2006.
6. FERREIRA, S. B. Estudos laboratoriais para avaliação do potencial de contaminação de água e do solo por gasolina oxigenada. 2000. 229 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
7. PEDROZO, M.F.M.; BARBOZA, E.M.; CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; LINHARES, M.M. Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. 246 p. Série Cadernos de Referência Ambiental, v.12.