



VI-258 - USO DE BIOAUMENTAÇÃO IN SITU PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBONETOS

Sara Regina Allebrandt⁽¹⁾

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.

Diosnel Antonio Rodriguez López

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 Muller

Aluna do Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul-UNISC-RS.

Endereço⁽¹⁾: Av. Cristóvão Colombo, 2337 – Bairro Floresta – Porto Alegre - RS - CEP: 90560-005 - Brasil - Tel: (51) 81240894 - e-mail: sallebrandt@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a degradação de hidrocarbonetos em solo retirado de um posto de serviços contaminado por meio de derrames de combustíveis. O mesmo foi disposto em uma caixa de madeira, dividida ao meio, onde uma metade da caixa recebeu aplicações do composto ORC[®] (*Oxygen Release Compound*), e a outra metade recebeu aplicações de um composto a base peróxido de magnésio e nutrientes produzidos nos laboratórios de Resíduos Sólidos da UNISC. A efetividade do processo de degradação dos contaminantes no solo, assim como aumento da população bacteriana foi acompanhada por meio de análises químicas de BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno), TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo) e contagem de UFC (unidades formadoras de colônia). Os resultados mostraram que após 30 dias da primeira aplicação do ORC[®], obteve-se uma redução de 75% para tolueno, 26% de etilbenzeno, 64% de xileno e o benzeno apresentou um aumento de 189%, assim como os TPH's, que aumentaram 45%. Já no solo onde foi aplicado o composto a base de peróxido de magnésio, os resultados mostraram uma redução de 67% para benzeno, 93% de tolueno, 81% de etilbenzeno e 82% de xileno, e os hidrocarbonetos totais de petróleo reduziram 68%. As contagens das Unidades Formadoras de Colônia mostraram que em 95 dias de teste, o solo onde estava sendo aplicado o peróxido de magnésio teve um aumento de 17,5 vezes maior do que na amostra inicial, enquanto que o solo com a aplicação do ORC[®] mostrou um decréscimo neste mesmo período. Isto seria um indicativo de que a liberação de oxigênio pela dissolução do peróxido e a adição de nutrientes incentivaram o crescimento bacteriano. O pH do solo teve um incremento após a aplicação dos peróxidos se mantendo na faixa de 8,0-9,0. A umidade do solo se manteve na faixa de 80-90%. Após 180 dias de aplicação dos compostos, todos os compostos se encontravam abaixo do nível de Intervenção da Lista da CETESB.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminação de solos; Hidrocarbonetos; Remediação, Biorremediação, Bioaumentação.

INTRODUÇÃO

A contaminação dos solos e águas subterrâneas com hidrocarbonetos de petróleo tem sido objeto de muita preocupação nas últimas décadas. Embora as indústrias petrolíferas sejam apontadas pela mídia como sendo as principais contaminadoras em razão dos grandes vazamentos acidentais, temos outro grande problema que são os postos de combustíveis em situações irregulares e que apresentam um elevado potencial poluidor. Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2005) o número de postos de combustíveis no Brasil chega a 55.917, sendo 12.163 somente na região Sul, e muitos destes, ainda não estão adequados à legislação pertinente, visto que estas exigências começaram a ser cobradas na maior parte dos Estados somente a partir do ano 2000, quando foi elaborado o CONAMA 273.

Os pequenos e contínuos vazamentos favorecidos pelo envelhecimento dos tanques de estocagem, os derramamentos durante a operação de transferência de produtos para os tanques; as falhas estruturais dos tanques ou das tubulações conectadas aos tanques ou à instalação inadequada, são consideradas as principais fontes de contaminação dos solos e águas e o contato destas substâncias com o meio físico podem afetar



diretamente a população, oferecendo riscos a segurança das pessoas, das propriedades, da saúde pública e dos ecossistemas.

Segundo dados da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2008a), somente no estado de São Paulo, até novembro de 2008 o número de áreas contaminadas era de 2.514, um aumento de 10% em relação ao ano de 2007.

Diante deste cenário, muitas pesquisas e vários métodos estão sendo testados e aplicados na intenção de promover a remediação destas áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo.

Já existem diversas tecnologias de remediação para a remoção direta dos contaminantes, assim como para o aumento do potencial de biodegradação destes poluentes em áreas contaminadas. Os processos oxidativos avançados (POAs) têm surgido como uma excelente alternativa para este tratamento. O processo está fundamentado na geração do radical hidroxila (OH^\bullet) fortemente oxidante, o qual permite a rápida degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização.

Dentre estes métodos, o uso de peróxidos se apresenta como uma alternativa viável, pois eles são capazes de liberar oxigênio de forma contínua em contato com a água, promovendo a bioaugmentação dos microrganismos, fazendo com que os mesmos realizem a biodegradação dos poluentes.

O presente trabalho buscou avaliar a biodegradação de hidrocarbonetos de um solo contaminado, procedente de um posto de distribuição de combustível localizado no RS. O mesmo foi retirado do local durante um procedimento de substituição de tanques antigos. Para a realização dos estudos de biodegradação foi utilizado o método de bioestimulação *in situ* através do uso de dois compostos doadores de oxigênio: o ORC (Oxygen Release Compound), um produto comercial, importado e de alto custo considerado acelerador para biorremediação e um outro método alternativo, a base de peróxido de magnésio (MgO_2), desenvolvido para a mesma finalidade e que está em fase de patente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente se buscou avaliar o solo contaminado a ser utilizado, a fim de obter uma caracterização inicial nos valores dos contaminantes para que a efetividade da biodegradação pudesse ser comprovada com o uso dos dois compostos, o ORC e o MgO_2 . A caracterização do solo envolveu análises físicas, químicas e biológicas, e antes de cada aplicação, uma amostra era coletada e enviada para a realização de análises, conforme segue informações. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Efluentes e Resíduos Sólidos do curso de Engenharia Ambiental da UNISC, sob temperatura média de 20°C no período de maio a novembro de 2008.

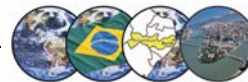
SOLO UTILIZADO

Para a realização deste trabalho foram utilizados 350 kg de solo arenoso, procedente de um posto de distribuição de combustível localizado no Município de Canoas/RS. O mesmo foi retirado do local durante um procedimento de substituição de tanques. O solo retirado foi transportado até um depósito destinado para a remediação, onde foi estocado em pilhas em um local impermeabilizado.

A amostra de solo utilizada neste ensaio foi retirada da pilha em pontos aleatórios, misturada para homogeneização e colocada em uma caixa de madeira medindo 1,10 x 0,85 x 0,20 m, impermeabilizada com membranas de PEAD de 1 mm de espessura e vedada garantindo que o mesmo não fosse degradado durante o transporte até a UNISC. Para a realização dos ensaios de biodegradação, a caixa de madeira foi dividida ao meio com uma placa de fibra, para que em cada um dos lados fossem aplicados os compostos a serem estudados.

SOLUÇÕES EMPREGADAS

Foram utilizados dois compostos doadores de oxigênio: o produto comercial ORC comercializado pela *Regenesis* e o peróxido de magnésio produzido no Laboratório de Engenharia Ambiental e que se encontra em



fase de patente. O ORC é um produto a base de peróxido de cálcio, enriquecido com sais de fosfato, que em contato com a água liberam de forma lenta oxigênio e nutrientes.

SOLUÇÃO DE ORC

Para preparar a solução foram dissolvidos 200 g de ORC em 2 L de água deionizada, a fim de obter uma concentração de 10% (m/m). A mistura formou um líquido que decantava em repouso por isso foi mantido sob agitação lenta até a sua aplicação. A quantidade de solução injetada foi calculada de forma a obter uma proporção estequiométrica adequada de O_2 para a degradação de TPH. Foram feitas quatro aplicações um período de cinco meses. Os pontos demarcados em um dos lados da caixa formaram 12 pontos de injeção, onde foram aplicados com o auxílio de uma seringa 167 mL de solução em cada ponto totalizando 2 L por aplicação.

As medidas de pH e umidade do solo foram monitoradas semanalmente por meio de medidor para solo marca pHmetro Tecka. O pH foi monitorado para que não ultrapassasse o valor de 9,5. A umidade do solo foi controlada para que se mantivesse sempre acima de 75%.

SOLUÇÃO DE PERÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO_2)

O segundo composto aplicado está em fase de patente e foi formulado a base de MgO , H_2O_2 , adubo fosfato e água deionizada. A obtenção do peróxido sólido de óxido de magnésio foi feito em meio aquoso por meio da mistura dos componentes acima citados. A mistura formou um líquido bastante denso, que quando em repouso decantava, permanecendo em agitação lenta até que fosse totalmente injetado no solo.

As aplicações dos compostos foram realizadas de forma simultânea, a fim de comprovar e comparar a eficiência dos dois produtos. A solução utilizada foi preparada numa concentração de 10 % (m/m) e assim como no ORC, a quantidade de solução injetada foi calculada de forma a obter uma proporção estequiométrica adequada de O_2 para a degradação de TPH.

Foram demarcados 12 pontos de injeção no outro lado da caixa, onde foram feitas quatro aplicações em um período de cinco meses. Foram injetados 167 mL de solução em cada ponto totalizando 2 L por aplicação. Para as aplicações utilizou-se um funil e não a seringa, pois em virtude do uso do peróxido de hidrogênio H_2O_2 , a seringa enchia de ar e não liberava o composto.

O pH do solo foi monitorado durante as aplicações para que não ultrapassasse o valor de 9,5 assim como a umidade do solo para que se mantivesse sempre acima de 75%. As medidas de pH e umidade foram realizadas por meio de medidor para solo marca pHmetro Tecka.

As análises dos hidrocarbonetos presentes no solo foram realizadas no laboratório da ISATEC - Pesquisa, Desenvolvimento e Análises Químicas Ltda - Rio Grande, e levaram em conta inicialmente a presença dos compostos BTEX e TPH-GRO. As análises foram realizadas seguindo os métodos EPA 5021A/8015D e EPA 3540C/8015D.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização inicial do solo contaminado foi realizada por meio de análises completas do solo na Central Analítica da UNISC e os resultados estão expressos na Tabela 1.

Os ensaios de textura do solo foram realizados seguindo a metodologia recomendada pela Sociedade Internacional de Ciência do Solo. A partir destes resultados foram calculados os percentuais finais de silte, argila e areia, conforme Tabela 2.



Tabela 1: Resultados obtidos na caracterização do solo.

Parâmetros analisados	Amostra 01	Amostra 02	Média obtida
Argila (%)	13	18	15,5
pH	7,2	7,5	7,35
Índice de SMP	7,4	7,5	7,45
P (mgL ⁻¹)	15	38	26,5
K (mgL ⁻¹)	82	114	98
M.O (%)	0,3	0,5	0,4
Ca (cmolL ⁻¹)	5,3	6,1	5,7
Mg (cmolL ⁻¹)	1,4	1,4	1,4
H + Al (cmolL ⁻¹)	0,9	0,8	0,85
CTC (cmolL ⁻¹)	7,8	8,6	8,2
S (mgL ⁻¹)	28,9	23,4	26,15
Z (mgL ⁻¹)	16,3	27,6	21,95
Cu (mgL ⁻¹)	3,1	4,1	3,6
B (mgL ⁻¹)	0,4	0,5	0,45
Mn (mgL ⁻¹)	6	8	7
Fe (%)	0,45	0,44	0,445

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

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

De acordo com a Tabela 2 o solo contaminado apresenta uma média de 73,6 % areia, 6,6% de silte e 19,8% de argila. Ao transferir estes dados para o triângulo das texturas, se observa que o solo apresenta a característica Franco-Arenosa.

Os resultados das análises de presença de hidrocarbonetos no solo pesquisado estão apresentados na Tabela 3, juntamente com os limites de intervenção das Tabelas da CETESB e da Lista de Holanda.

Tabela 3: Concentração inicial de BTEX, e TPH's analisados em 8/05/2008.

Composto	Limite de Intervenção Lista CETESB(µg kg ⁻¹)	Limite de Intervenção Lista Holandesa(µg kg ⁻¹)	Concentração Inicial (µg kg ⁻¹)
Benzeno	150	1.000	581,87
Tolueno	75.000	130.000	1.873,79
Etilbenzeno	95.000	50.000	271,08
Xileno	70.000	25.000	1.068,84
TPH-Total	SL	5.000.000	NA
TPH-GRO	SL	-	48.077,75
TPH-DRO	SL	-	-
TPH-ORO	SL	-	-

SL= sem limite NA= não analisado



A caracterização microbiológica inicial do solo foi realizada pelo laboratório da Central Analítica da UNISC, utilizando a técnica de contagem de microrganismos aeróbios mesófilos viáveis, onde se obteve o resultado de $3,2 \times 10^6 \text{ g}^{-1}$.

Com a caracterização inicial do solo, indicando o grau de contaminação e a presença de microrganismos, tiveram início as aplicações dos compostos por um período de cinco meses, onde foram realizadas quatro aplicações. A Figura 1 apresenta os resultados das medidas de pH realizadas durante estes ensaios.

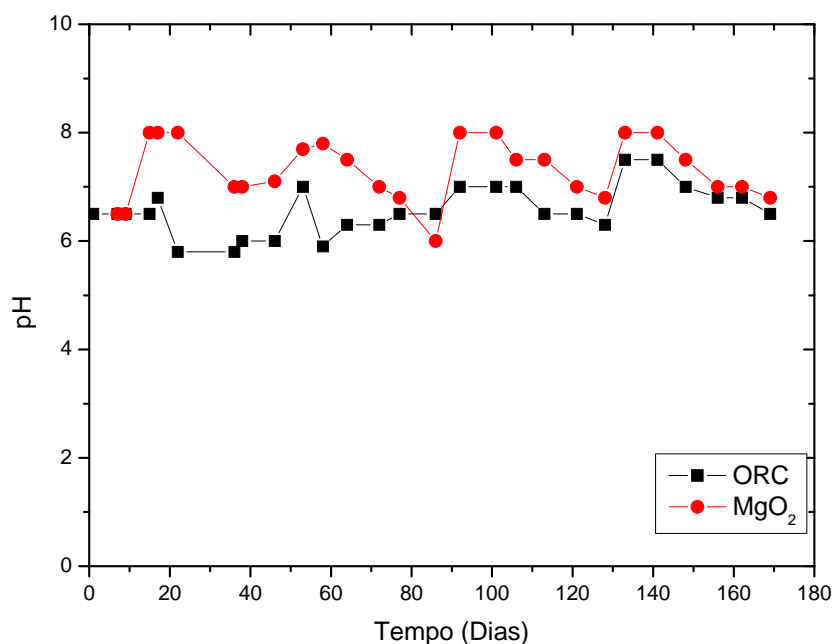


Figura 1: Comportamento do pH

O pH inicial do solo antes da aplicação dos compostos era de 6,5. Segundo os resultados apresentados na Figura 1, os intervalos de variações dos valores dos pHs nas duas pilhas não apresentaram nenhum empecilho para o desenvolvimento das bactérias e, conseqüentemente, para a biodegradação dos contaminantes. O solo com aplicação do ORC apresentou os menores valores de pH, ficando a média de 6,5 durante os cinco meses. Já no solo onde foi aplicado o MgO₂ o valor médio ficou em 7,2. Os maiores aumentos nos valores foram observados exatamente depois da aplicação dos compostos, apresentando posteriormente uma diminuição do pH nas semanas seguintes a aplicação, atingindo um valor estável após um período. Este comportamento é verificado nas duas pilhas de solo.

No entanto, estas reduções após as aplicações podem estar associadas à capacidade de neutralização do solo. Para Bamforth & Singleton (2005) as rotas metabólicas que os microrganismos utilizam para a degradação dos compostos orgânicos, conduzem este processo até um produto final de características ácidas. Este ácido formado pode mudar o pH do solo, fazendo com que o mesmo diminua. Segundo Aislabe et al., (2006) os ácidos orgânicos podem se acumular durante a biodegradação, sendo que a redução do valor do pH pode indicar uma maior atividade microbiológica no solo tratado.

Esta média indica que a umidade apresentada na aplicação dos dois compostos está dentro da faixa ideal para o solo, a qual deve estar entre 40 e 85 % da capacidade de retenção de água (capacidade do campo) do solo ou de aproximadamente 12 a 30 % em peso (SILVA, 2007). Em geral, os solos devem ser úmidos, mas não devem ser molhados.

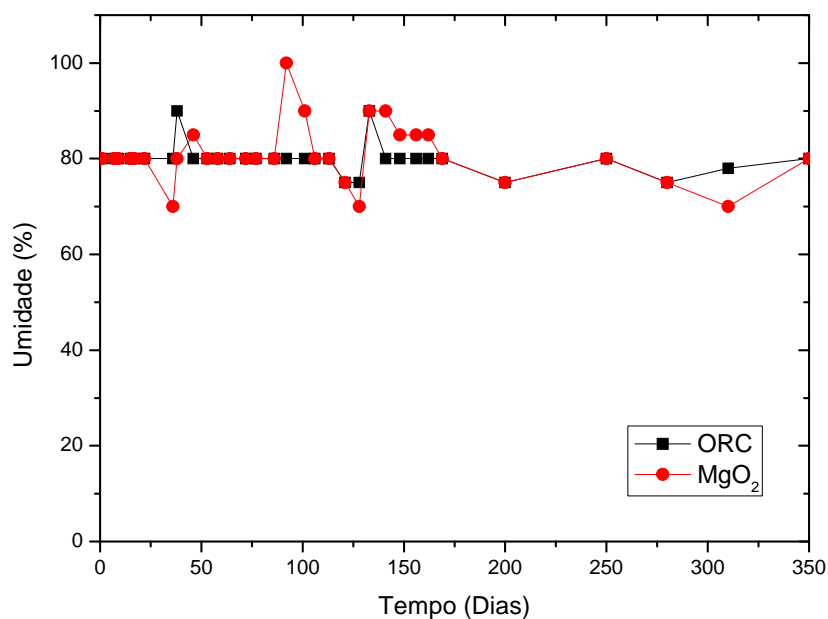


Figura 2: Comportamento da Umidade

O resultado da contagem de UFC está apresentada na Figura 3. Estes valores correspondem a uma média de 3 contagens, com erro menor do que 20%.

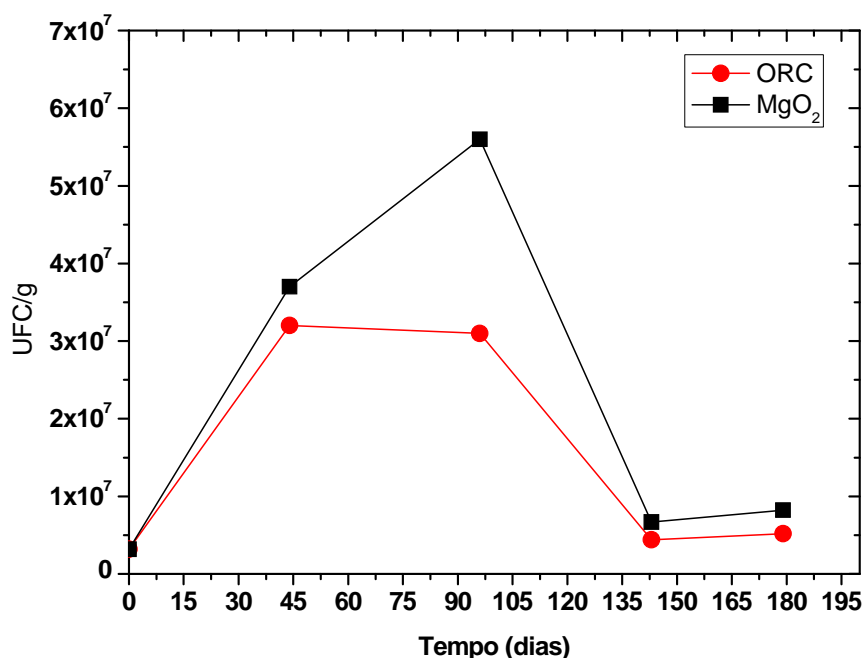


Figura 3: Caracterização microbiológica do solo após as aplicações das soluções

O solo com aplicação do MgO₂ teve aumentos de 11,56 vezes nas UFCs contadas após 45 dias de testes e de 17,5 vezes após 95 dias de ensaios. Já o solo com ORC teve um aumento de 10 vezes o número de UFC contadas no mesmo período. Após os 95 dias de testes, os microrganismos das duas pilhas apresentam uma redução significativa, demonstrando que a atividade microbiana diminuiu de forma importante nesta etapa, o



que comparado com os gráficos de degradação dos BTEX e TPH's, comprovam uma redução de substrato para o seu desenvolvimento.

Estes resultados demonstram que as condições introduzidas nas pilhas promoveram a bioaumentação das bactérias presentes no solo utilizado, ou seja, a adição de um peróxido como fonte de oxigênio beneficiou à multiplicação dos microrganismos. Estes utilizam o oxigênio dissolvido dos peróxidos sólidos e os nutrientes assim como os hidrocarbonetos como fonte de carbono, refletindo-se em um aumento da população microbiológica, como pode ser observados nos resultados da contagem das unidades formadoras de colônia (UFC g⁻¹).

DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX

Os resultados da degradação dos compostos BTEX estão apresentados nas Figuras 4-7. Os resultados foram graficados de tal forma que permitissem a comparação da eficiência dos dois compostos utilizados.

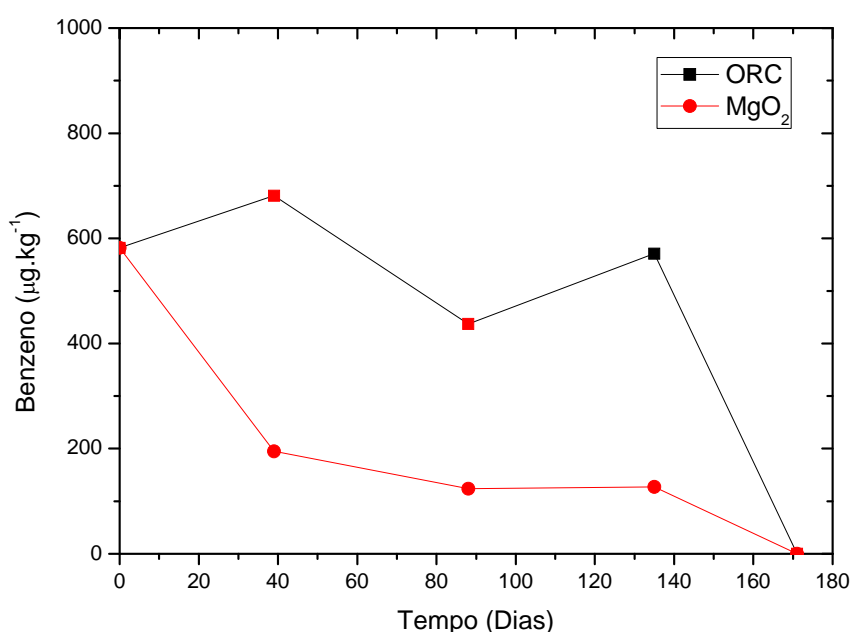


Figura 4: Variação da concentração de Benzeno no solo tratado

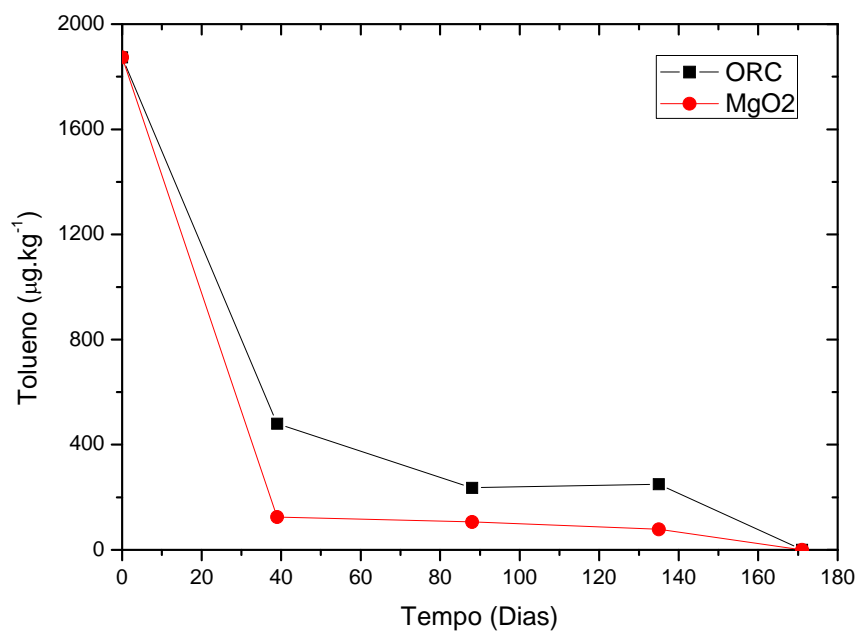


Figura 5: Variação da concentração de Tolueno no solo tratado

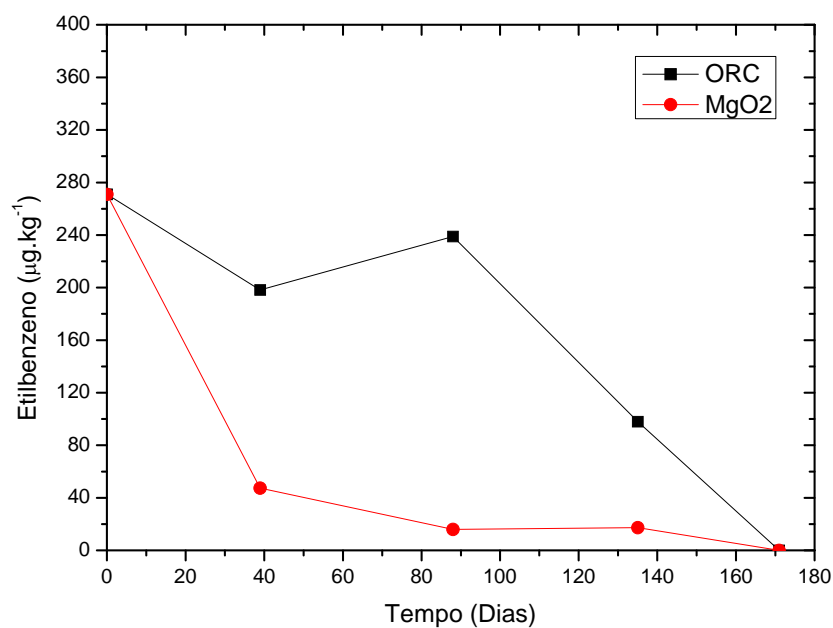


Figura 6: Variação da concentração de Etilbenzeno no solo tratado

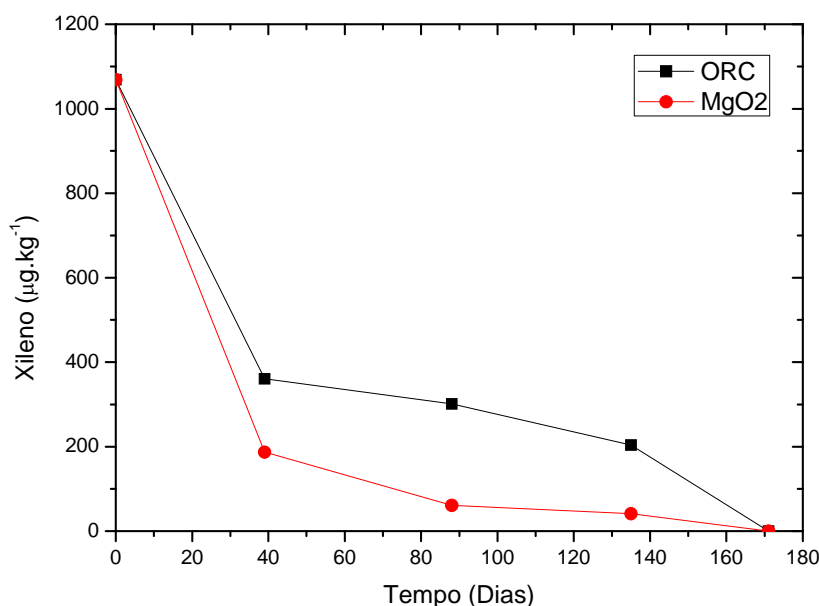


Figura 7: Variação da concentração de Xileno no solo tratado

No solo onde foi aplicado o composto MgO_2 , as concentrações dos BTEXs 39 dias após a primeira aplicação foram reduzidas de forma significativa. As reduções foram de 67% para benzeno, 93% de tolueno, 81% de etilbenzeno e 82% na soma total de xileno. Os resultados da primeira aplicação mostram a seguinte ordem de degradação: Tolueno>Xileno>Etilbenzeno>Benzeno.

Consequentemente, as taxas de degradação ficaram em 47,7; 30; 11,46 e 9,91 $\mu\text{g kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para o Tolueno, Xileno, Etilbenzeno e Benzeno respectivamente. Embora as cadeias do benzeno sejam mais simples e, conseqüentemente, mais fáceis de serem degradadas, nota-se que os compostos que estão mais disponíveis (tolueno e xileno) foram os primeiros a serem degradados. As análises das remoções dos componentes individuais dos BTEX mostram dependência da concentração inicial dos mesmos. Dessa forma, observa-se que uma maior degradação do tolueno e do xileno e se reflete numa baixa degradação do benzeno e do etilbenzeno.

Após a segunda aplicação, as concentrações no solo onde foi utilizado o composto de MgO_2 , continuaram a reduzir só que numa taxa menor, a qual pode ser explicada pela menor disponibilidade de fonte de carbono para os microrganismos decorrente da redução da concentração dos contaminantes. Entre os 40 e 88 dias de ensaio, todos os elementos apresentaram uma redução significativa nas suas taxas de degradação, sendo que as mesmas diminuíram para 0,4 ; 2,58; 0,64 e 1,45 $\mu\text{g Kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para o tolueno, xileno, etilbenzeno e benzeno respectivamente. Na segunda etapa a ordem de degradação foi xileno > benzeno>etilbenzeno > tolueno.

No solo onde foi aplicado o composto comercial ORC, os compostos analisados apresentaram reduções menores em comparação ao solo onde foi aplicado o composto de MgO_2 . Nesse sentido, as reduções obtidas após a primeira aplicação foram: 75% para tolueno, 64% na soma total de xileno, 26% de etilbenzeno, sendo que o benzeno não reduziu, seguindo a ordem de biodegradação: tolueno >xileno>etilbenzeno>benzeno.

As taxas de degradação apresentadas pelos elementos no intervalo de 39 dias de testes foram de 35,8; 18,2 e 1,87 $\mu\text{g Kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para o tolueno, xileno e etilbenzeno respectivamente. A taxa de degradação do benzeno não foi calculada uma vez que este composto apresentou um aumento nos primeiros 40 dias de teste. Este comportamento pode estar associado à heterogeneidade da amostra de solo utilizada.

Assim como no solo com MgO_2 , as taxas de degradação dos compostos diminuíram de forma clara no segundo intervalo de tempo (entre 40 e 88 dias de ensaio), ficando de 5,0 e 1,22 $\mu\text{g Kg}^{-1}.\text{d}^{-1}$ para o tolueno e o xileno e a ordem de degradação se manteve em tolueno>xileno>etilbenzeno>benzeno. Neste intervalo de

tempo, o benzeno que antes havia aumentado, teve uma redução de 25% em relação à concentração inicial após 88 dias de teste, mas já o etilbenzeno aumentou em 20% em relação à primeira aplicação neste mesmo intervalo de tempo.

DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS TPH'S

Os padrões de degradação dos compostos TPH estão apresentados nas Figuras 8 – 10.

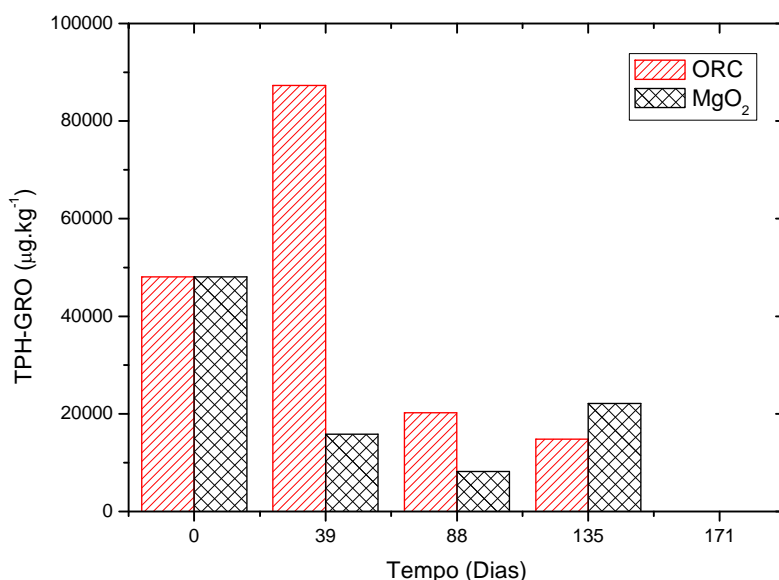


Figura 8: Degradação do TPH-GRO

A comparação do padrão de degradação do TPH-GRO (Figura 8) nos solos tratados com ORC e MgO₂ mostra comportamentos diferentes. No solo tratado com MgO₂ o TPH-GRO reduz rapidamente sua concentração em 67% nos primeiros 39 dias de teste, se tornando mais lenta com o passar do tempo, e com 88 dias de teste a redução chega a 83%. A taxa de degradação observada no primeiro intervalo (primeiros 38 dias) corresponde a 827 µg Kg⁻¹.d⁻¹ e após este período esta taxa diminui para 155 µg Kg⁻¹.d⁻¹ no intervalo entre 39 e 88 dias de teste. Na análise realizada aos 135 dias de teste, a concentração aumentou. Este pico pode estar associado à heterogeneidade da contaminação de TPH do solo e do processo de degradação, uma vez que este último não é realizado com igual intensidade em todos os pontos do solo contaminado. Aos 171 dias de teste, não foi detectado concentrações para TPH-GRO.

A mesma observação foi realizada por Rojas-Avelizapa et al. (2007) durante o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos em biopilhas com e sem a adição de nutrientes. Estes mesmos pesquisadores observaram taxas de redução de 63% nos primeiros 30 dias de teste e de 74% no intervalo de 60 dias nesse mesmo trabalho.

No solo, onde estava sendo aplicado o composto comercial ORC, observa-se que a concentração deste composto aumentou em 81% em relação à concentração inicial. Após 88 dias de teste as concentrações começaram a reduzir de forma mais lenta, se comparado ao solo com a aplicação do MgO₂.

Nas análises realizadas após 171 dias de teste, já não foi constatada a presença do TPH-GRO no solo tratado com o composto ORC.

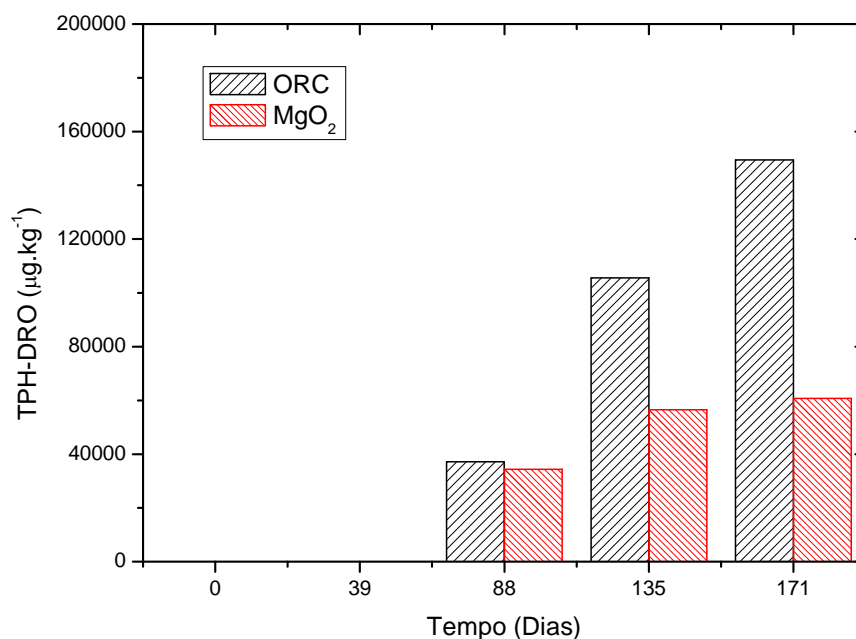


Figura 9: Degradação do TPH-DRO

Em consequência do comportamento observado na degradação do TPH-GRO, decidiu-se acompanhar o comportamento de outros compostos com moléculas maiores. Dessa forma, a partir da terceira análise passou-se a monitorar a concentração de TPH-DRO (TPH- Diesel Range Organic). Aos 88 dias de teste este composto apresentava uma concentração de 37.214,72 $\mu\text{g kg}^{-1}$ no solo com aplicação de ORC e 34.314,11 $\mu\text{g kg}^{-1}$ no solo com a aplicação do MgO_2 . A concentração deste composto mostra um aumento das concentrações nas duas últimas análises (aos 135 e 171 dias de testes). O aumento foi menor no solo com aplicação de MgO_2 . No solo com aplicação do ORC o aumento da concentração de TPH-DRO foi de 4 vezes mais no final do teste. Já no solo com aplicação de MgO_2 este aumento foi de 1,8 vezes no mesmo intervalo de tempo.

De acordo com o fabricante do ORC, Regenesis (2008), os processos de volatilização, biodegradação, partição na água e a fotodegradação alteram o perfil dos componentes do óleo diesel. O efeito deste intemperismo é que o perfil dos componentes do óleo diesel é transferido para a faixa dos componentes com maior ponto de ebulição e perde os picos dos alcanos regularmente separados. Zemo e Foote (2003) descrevem que os componentes não dissolvidos do petróleo podem ficar retidos dentro das amostras de solo, e que os hidrocarbonetos não polares que estão presentes nas amostras do subsolo, derivados de fontes naturais e de processos de oxidação química e biológica, podem ser uns dos problemas das análises típicas de TPH.

A partir da observação destes autores pode-se dizer que durante a biodegradação promovida pelos dois peróxidos neste trabalho, moléculas de maior tamanho estariam sofrendo uma degradação parcial, fazendo com que seu tamanho ou quantidade de carbono diminua. Isso faz com que ele seja posteriormente analisado dentro da faixa de outros componentes do poluente. Assim, parte dos TPH com moléculas maiores (exemplo TPH- ORO) podem estar sendo degradados parcialmente, fazendo com o produto desta transformação parcial seja analisado posteriormente como um componente do TPH-DRO. Isto aconteceria preferencialmente na parte final do processo de biodegradação, onde as partes mais biodisponíveis do substrato já foram consumidas pelos microrganismos, levando estes a processar os substratos com maior tamanho molecular. Nesta etapa, os microrganismos podem estar degradando os compostos TPH-ORO, os quais são identificados individualmente nos cromatogramas e outros compostos com tamanhos semelhantes, mas que não são identificados claramente nos mesmos.

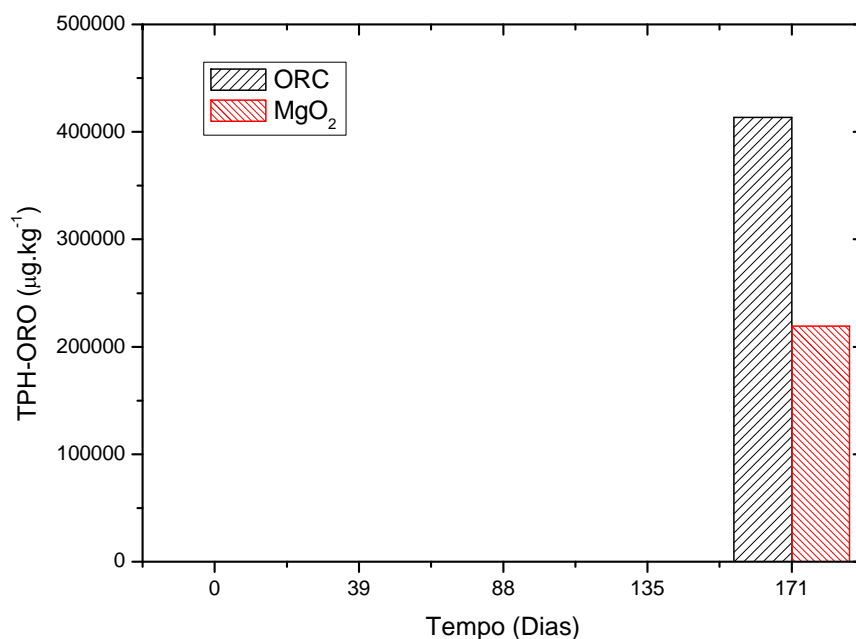


Figura 10: Degradação do TPH-ORO

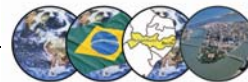
Os valores de TPH-ORO apresentados levam a uma concentração de TPH total (= TPH-GRO + TPH-DRO + TPH-ORO) no último dia de teste correspondente a $562.960 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o solo com aplicação do ORC e de $279.970 \mu\text{g Kg}^{-1}$ no solo com aplicação do MgO_2 . Esta diferença mostra que as condições estabelecidas pelo peróxido de magnésio formulado no Laboratório da UNISC é mais adequada para a biodegradação do que as introduzidas pelo produto comercial ORC. Os valores de TPH total analisados nas duas amostras de solo após os 171 dias de teste, de acordo com a legislação vigente, se encontram abaixo do limite de intervenção da Lista da CETESB.

As análises das concentrações dos TPH's mostram uma maior redução nos primeiros 45 dias de ensaios. Isso pode estar relacionado a dois fatos: o primeiro se refere a maior biodisponibilidade destes compostos e o segundo ao tamanho das cadeias a serem degradadas. O TPH-GRO apresenta cadeias menores, portanto são primeiramente degradados pela ação dos microrganismos, enquanto que o TPH-DRO e o TPH-ORO apresentam cadeias maiores, o que dificulta a sua degradação.

Vários pesquisadores observaram este mesmo comportamento dos TPH's durante o tratamento de solos contaminados por biodegradação. Neste sentido, Namkoong et al. (2002) constataram uma rápida degradação do TPH nas etapas iniciais dos testes seguidas de uma etapa mais lenta. Mesma observação foi realizada por Coulon et al. (2005).

A dependência da taxa de degradação dos TPH's com o tempo, se deve principalmente à rápida degradação dos n-alcenos nos estágios iniciais. Compostos com maiores pesos moleculares são mais resistentes à degradação resultando num decréscimo na taxa de biodegradação (VAN ZYL E LORENZEN, 1999).

Os resultados verificados neste trabalho também podem ser explicados pela diferença de solubilidade dos compostos de TPH's, entre eles os alcanos. De acordo com Gustafson et al., (1996) a solubilidade média dos alcanos com número de carbonos variando entre 10 e 15 (C10-C15) está na faixa de $0,052 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,007 \text{ mg L}^{-1}$, e dos alcanos com C16 a C20 variam entre 5×10^{-5} e $3 \times 10^{-7} \text{ mg L}^{-1}$. A diferença de solubilidade dos compostos pode resultar em taxas de degradações diferentes devido aos compostos líquidos não aquosos (NAPL) estarem presentes como uma camada de filme ao redor das partículas ou como gotas dispersas no solo.



(DE JONGE et al., 1997). Os microrganismos estão presentes perto da interface NAPL-água, e a taxa de degradação destes NAPL são controladas pela solubilidade aquosa destes compostos.

Comparando a taxa de degradação dos compostos analisados neste trabalho com a curva de crescimento dos microrganismos mostrada na Figura 3, observa-se que o aumento das UFC g^{-1} coincide claramente com a etapa de maior taxa de degradação dos compostos orgânicos. Isso mostra que nestas etapas a atividade biológica é acelerada pelas condições introduzidas pela aplicação dos peróxidos e pela disponibilidade de nutrientes, carbono e oxigênio. Esta atividade diminui quando a característica do substrato muda, passando a ofertar compostos orgânicos mais refratários (compostos de moléculas grandes), porém se mantém numa faixa de quase estável após os primeiros 88 dias de teste.

Segundo Duffy et al., (2001) este comportamento se dá na capacidade dos microrganismos em produzir substâncias biosurfactantes as quais surgem pelo aumento repentino da liberação de enzimas trazidas pela proliferação dos microrganismos, devido a grande disponibilidade de oxigênio e nutrientes decorrentes da solubilização dos peróxidos. As enzimas biosurfactantes atuam para promover a dessorção dos compostos orgânicos sorvidos na matriz do solo. Como em determinados momentos, as taxas de dessorção são maiores do que as taxa de biodegradação, ocorre o aumento nas concentrações dissolvidas, conforme observado. No entanto, é comum esperar que a taxa de degradação dos TPH's diminua com o aumento de seus pesos moleculares ou número de carbonos presentes em suas cadeias.

CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos ao longo dos 175 dias de testes, observou-se que ambos os compostos foram efetivos no processo de biorremediação. O aumento das UFC g^{-1} , a disponibilidade de oxigênio e a diminuição da concentração dos hidrocarbonetos ao longo do teste foram os indicativos desta ocorrência.

Os valores monitorados de pH e umidade, não sofreram grandes variações, portanto não representaram um fator limitante ao desenvolvimento dos microrganismos.

Foi observada uma redução mais rápida dos contaminantes (BTEX e TPH-GRO), no solo onde estava sendo aplicado o MgO_2 , embora no final de 175 dias de teste, os parâmetros benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e TPH-GRO ficaram abaixo do nível de detecção em ambos os solos.

As concentrações de TPH-DRO foram analisadas nas três últimas amostras e aos 88 dias de testes observou-se um aumento na concentração de 4 vezes mais no solo com a aplicação do ORC e 1,8 vezes mais no solo com a aplicação do MgO_2 ao final dos testes. Já o TPH-ORO foi analisado somente na última amostragem, e apresentou concentrações altas em relação aos valores iniciais de TPH total.

Apesar do aumento na concentração do TPH-DRO, e dos valores detectados para o TPH-ORO, os mesmos ficaram dentro dos limites permitidos pela legislação. No entanto, as diferenças entre as taxas de redução dos contaminantes, podem estar associadas a fatores como:

- Solubilidade dos compostos utilizados. O ORC é produzido de tal forma que os nutrientes formam parte da estrutura deste peróxido, enquanto que no composto MgO_2 o superfosfato foi apenas adicionado à solução.
- Quantidade de oxigênio livre disponível. Nos produtos comerciais ele varia de 17 a 18% (m/m) e no MgO_2 ele apresentou uma quantidade de 30% (m/m). Esta característica associada com a diferença de solubilidade dos dois compostos pode levar a liberação de uma quantidade maior de oxigênio a partir do MgO_2 , favorecendo a uma maior taxa de crescimento neste solo.
- A relação de biodegradação também está ligada diretamente ao composto que está mais disponível para servir de fonte de carbono aos microrganismos.
- Os compostos com uma menor cadeia de carbono (TPH-GRO), são degradados primeiramente, enquanto que o TPH-DRO e TPH-ORO, têm de ser quebrados para depois degradados, proporcionando inicialmente um aumento na sua concentração. Estes aumentos podem dar origem a outros compostos, que acabam sendo detectados pelo método cromatográfico como TPH's.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AISLABIE, J., SAUL, D.J., FOGHT, J.M. Bioremediation of hydrocarbon-contaminated polar soils. *Extremophiles*, v.10, p.171-179, 2006.
2. ANP- Agência Nacional de Petróleo. Anuário estatístico de 2005. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: out. 2008.
3. BAMFORTH, S.; SINGLETON, I. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Sussex, v. 80, n. 7, p. 723-736, 2005.
4. BRASIL. Resolução CONAMA 273, de 29 de novembro de 2000. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res27300.html> Acesso em: 02 out. 2008.
5. CETESB. 2008a .Companhia de tecnologia e saneamento ambiental. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_08.pdf> Acesso em: 20 mar. 2009.
6. DE JONGE, H.; FREIJER, J.I.; VERSTRATEN, J.M.; WESTERVELD, J.; VAN DER WIELEN, F.W.M. Relation between bioavailability and fuel oil hydrocarbon composition in contaminated soils. *Environ. Sci Technol.* 31, 771-775, 1997.
7. DUFFY, E.; OUDIIK, G.; GUY, H.J. Enhanced Aerobic Bioremediation of Petroleum UST Releases in Puerto Rico. *Environmental Expert com. Soil & Groundwater*. 2001.
8. GUSTAFSON, J.B., TELL, J.G., OREM, D. Selection of Representative TPH Fractions Based on the Fate and Transport Considerations. *Amherst Scientific Publishing, Minocqua*, Wisconsin. 1996.
9. MUELLER, Daniela. Avaliação do uso de peróxido sólido na biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos. TCC- Engenharia Ambiental, UNISC. 79 p., 2009.
10. NAMKOONG, W. , HWANG, E., PARK, J., CHOI, J. Bioremediation of diesel contaminated soil with composting. *Environmental Pollution*, v.119, p.23-31, 2002.
11. N.G. ROJAS-AVELIZAPA, T. ROLDÁN-CARRILLO, H. ZEGARRA-MARTÍNEZ, A.M., MUÑOZ-COLUNGA, L.C. FERNANDEZ-LINARES. A field trial for na ex situ bioremediation of a drilling mud-polluted site. *Chemosphere*, v. 66, p. 1595-1600, 2007.
12. Regensis Advanced Technologies for Contaminated Site Remediation. Disponível em: <<http://.regensis.com/products/enhAna/hcr/>> Acesso em: 13 mai. 2008.
13. SILVA, N.; JUNQUEIRA, V.C.A.; SILVEIRA, N.F.A. Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos. São Paulo: Livraria Varela, 295p., 2007.
14. VAN ZYL, H.O., LORENZEN, L. Bioremediation of diesel contaminated soil using pilot scale biopiles. In: Alleman, B.C., Leeson, A. (Eds.), *Bioreactor and Ex-Situ Biological Treatment Technologies*. Battelle Press, Columbus, Ohio, p. 51-56, 1999.
15. ZEMO, D. & FOOTE, G. The technical case for eliminating the use of the TPH analysis in assessing and regulating dissolved petroleum hydrocarbons in ground water. *Groundwater Monitoring & Remediation*, v.23 ,p. 95-104, 2003.