

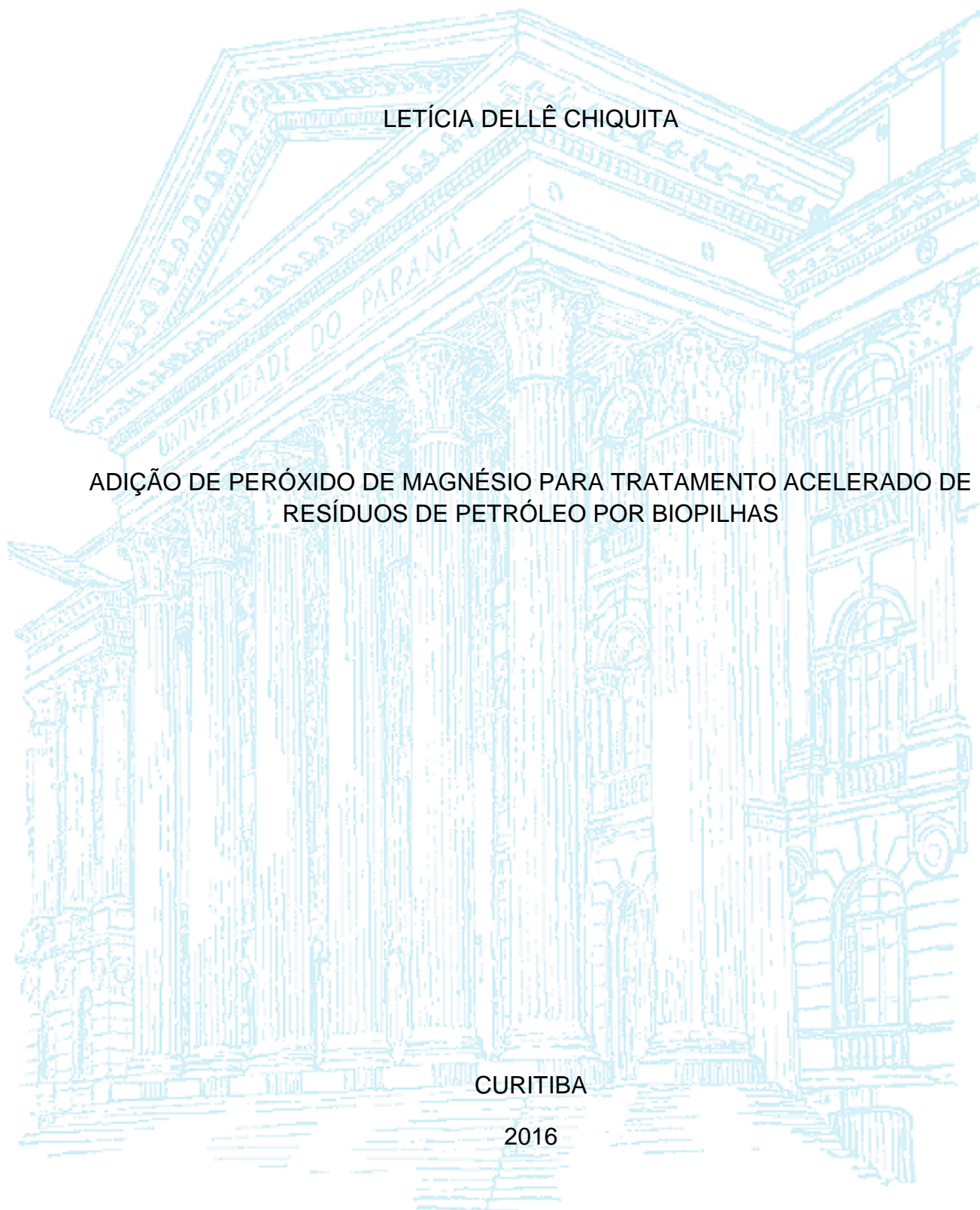
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LETÍCIA DELLÊ CHIQUITA

ADIÇÃO DE PERÓXIDO DE MAGNÉSIO PARA TRATAMENTO ACELERADO DE  
RESÍDUOS DE PETRÓLEO POR BIOPILHAS

CURITIBA

2016



LETÍCIA DELLE CHIQUITA

ADIÇÃO DE PERÓXIDO DE MAGNÉSIO PARA TRATAMENTO ACELERADO DE  
RESÍDUOS DE PETRÓLEO POR BIOPILHAS

Trabalho apresentado como requisito parcial para  
a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia  
Ambiental, Setor de Tecnologia da Universidade  
Federal do Paraná

Orientador: Prof. D.Sc. Sandro Froehner

CURITIBA

2016

**TERMO DE APROVAÇÃO**  
**LETÍCIA DELLÊ CHIQUITA**

**ADIÇÃO DE PERÓXIDO DE MAGNÉSIO PARA TRATAMENTO ACELERADO DE  
RESÍDUOS DE PETRÓLEO POR BIOPILHAS**

Trabalho apresentado como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

---

**Prof. Sandro Froehner**  
Orientador

---

**Prof. Eduardo Felga Gobbi**

---

**Prof. Marcelo Coelho**

Curitiba, 5 de dezembro de 2016

## RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo de um processo de biorremediação *in situ* baseado no método de biopilhas de solo contaminado por HPA's utilizando peróxido de magnésio ( $MgO_2$ ) como fonte de liberação de oxigênio. Deste modo, com a sucessiva liberação de  $O_2$ , a população de microrganismos aeróbios tende a crescer promovendo a degradação dos compostos orgânicos indesejados. A efetividade do processo foi comparada com uma amostra "Branco" e outra esterilizada, contendo apenas o solo contaminado em ambas garantindo a validação do estudo. Cada recipiente continha a mesma quantidade de contaminante, variando apenas a massa de  $MgO_2$ . Durante o período de degradação, as amostras foram mantidas em recipientes fechados e a temperatura do solo foi monitorada. Para a comprovação da eficiência do peróxido como fonte contínua de oxigênio, foi avaliada a variação das concentrações dos HPAs, assim como parâmetros físico-químicos.

Palavras-chave: Biorremediação. Solo. HPA. Peróxido de Magnésio.

## ABSTRACT

This paper presents a study of a bioremediation process *in situ* of soil contaminated with PAH's based on the method of biopiles using magnesium peroxide ( $MgO_2$ ) as a source of oxygen release. Thus, with the subsequent release of  $O_2$ , the population of aerobic microorganisms tend to grow promoting the degradation of unwanted organic compounds. The effectiveness of the process was compared to the "Blank" sample and with another sterile, containing only the contaminated soil in both, ensuring the validation of the study. Each recipient contained the same amount of PAH, varying only the mass of  $MgO_2$ . During the degradation period, the samples were kept in sealed containers and the soil temperature was monitored. In order to prove the peroxide efficiency as a continuous source of oxygen, it was evaluated the variation of PAH concentrations, as well the physicochemical parameters.

Keywords: Bioremediation. Soil. PAH. Magnesium Peroxide.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1– EXEMPLO DE BIOPILHA.....   | 25 |
| FIGURA 2– VARIAÇÃO DA ATIVIDADE MICROBIANA DEVIDO A MUDANÇAS DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO DO SOLO.....              | 28 |
| FIGURA 3 - RESPOSTA TÍPICA DE POPULAÇÃO DE BACTÉRIAS MESÓFILA À VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.....                       | 29 |
| FIGURA 4 – VERIFICAÇÃO DA TEMPERATURA DO SOLO EM UMA AMOSTRA.....  | 36 |
| FIGURA 5 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA ENSAIOS DE HPA.....   | 38 |
| FIGURA 6 – CURVA DE CALIBRAÇÃO NO GC-FID REFERENTE AO PADRÃO DO FENANTRENO.....                                    | 41 |
| FIGURA 7 – CURVA DO NAFTALENO NO GC-FID REFERENTE AO DIA 25/05 DA AMOSTRA DE 0.5% DE MgO <sub>2</sub> . .....      | 42 |
| FIGURA 7 – RESULTADO DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO BRANCO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....                                   | 46 |
| FIGURA 8 – RESULTADO DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO ESTERELIZADO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....                             | 47 |
| FIGURA 9 – RESULTADO DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO COM ADIÇÃO DE 0.5% DE MgO <sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO.....   | 47 |
| FIGURA 10 – RESULTADO DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO COM ADIÇÃO DE 1.0% DE MgO <sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO.....  | 48 |
| FIGURA 11 – RESULTADOS DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO COM ADIÇÃO DE 1.5% DE MgO <sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO..... | 48 |
| FIGURA 12 – RESULTADOS DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO COM ADIÇÃO DE 2.0% DE MgO <sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO..... | 49 |
| FIGURA 13 – RESULTADOS DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO COM ADIÇÃO DE 5.0% DE MgO <sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO..... | 49 |
| FIGURA 14 – RESULTADO UNIFICADO DE DECAIMENTO DE FENANTRENO DE TODAS AS AMOSTRAS.....                              | 50 |
| FIGURA 15 – RESULTADO UNIFICADO DE DECAIMENTO DE NAFTALENO DE TODAS AS AMOSTRAS.....                               | 50 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| TABELA 1 - DIFERENÇAS ENTRE OS HIDROCARBONETOS EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO E DISPOSIÇÃO NATURAL MOLECULAR. ....                                 | 17 |
| TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPAs. ....  | 19 |
| TABELA 3 - VALORES DE INTERVENÇÃO PARA O SOLO, CONCENTRAÇÃO DE RISCO PARA O ECOSISTEMA E PARA O HOMEM COM RELAÇÃO À CONTAMINAÇÃO DO SOLO E DE SEDIMENTOS..... | 20 |
| TABELA 4 – VALORES ORIENTADORES PARA ALGUNS CONSTITUINTES DO PETRÓLEO PRESENTES NO SOLO ADOTADOS PELO ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL E POR ALGUNS PAÍSES.....    | 22 |
| TABELA 5 – DIAS REFERENTES À COLETA DE SOLO PARA OS EXPERIMENTOS .....  | 33 |
| TABELA 6 – CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS UTILIZADAS NAS ANÁLISES DOS HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMATICOS.....   | 40 |
| TABELA 7 – RESULTADOS DE UMIDADE INICIAL .....  | 44 |
| TABELA 8 – RESULTADOS DE pH INICIAL.....  | 45 |
| TABELA 9 – TEMPERATURAS NOS DIAS DA COLETA DO SOLO.....   | 45 |
| TABELA 10 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA ESTERELIZADA.....  | 58 |
| TABELA 11 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA BRANCO.....  | 58 |
| TABELA 12 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 0.5% MgO <sub>2</sub> .....  | 59 |
| TABELA 13 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 1.0% MgO <sub>2</sub> .....  | 59 |
| TABELA 14 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 1.5% MgO <sub>2</sub> .....  | 59 |
| TABELA 15 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 2.0% MgO <sub>2</sub> .....  | 60 |
| TABELA 16 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 5.0% MgO <sub>2</sub> .....  | 60 |
| TABELA 17 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA ESTERELIZADA .....  | 60 |
| TABELA 18 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA BRANCO .....  | 61 |
| TABELA 19 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 0.5% MgO <sub>2</sub> .....  | 61 |
| TABELA 20 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA 1.0% MgO <sub>2</sub> .....   | 61 |
| TABELA 21 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA 1.5% MgO <sub>2</sub> .....   | 62 |

TABELA 22 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA 2.0% MgO<sub>2</sub> ..... 62

TABELA 23 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA 5.0% MgO<sub>2</sub> ..... 62



## LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

|                  |   |  |
|------------------|---|--|
| ASE              | - | <i>Accelerator Solvent Extractor</i>   |
| CETESB           | - | Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental  |
| CONAMA           | - | Conselho Nacional do Meio Ambiente   |
| EPA              | - | <i>Environmental Protection Agency</i>   |
| HPA(s)           | - | Hidrocarboneto(s) Policíclico(s) Aromático(s)  |
| MgO <sub>2</sub> | - | Peróxido de Magnésio   |
| POAs             | - | Processos Oxidativos Avançados   |
| ppm              | - | Parte Por Milhão   |
| UFPR             | - | Universidade Federal do Paraná   |
| USEPA            | - | <i>United States Environment Protect Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental Americana). |

## SUMÁRIO

|                |   |    |
|----------------|---|----|
| <b>1</b>       | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 12 |
| <b>2</b>       | <b>OBJETIVOS</b> .....  | 15 |
| <b>2.1</b>     | <b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....  | 15 |
| <b>3</b>       | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....  | 16 |
| <b>3.1</b>     | <b>PETRÓLEO</b> .....   | 16 |
| <b>3.1.1</b>   | <b>COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO</b> .....   | 16 |
| <b>3.2</b>     | <b>HIDROCARBONETOS</b> .....  | 16 |
| <b>3.3</b>     | <b>HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS</b> .....                                      | 17 |
| <b>3.3.1</b>   | <b>LEGISLAÇÃO ESPECÍFICA PARA HPAs</b> .....  | 19 |
| <b>3.4</b>     | <b>BIORREMEDIAÇÃO DE SOLOS</b> .....  | 23 |
| <b>3.4.1</b>   | <b>MATÉRIA ORGÂNICA</b> .....   | 24 |
| <b>3.5</b>     | <b>BIOPILHAS</b> .....  | 24 |
| <b>3.5.1</b>   | <b>FATORES QUE INFLUENCIAM A BIODEGRADABILIDADE DOS<br/>CONTAMINANTES ORGÂNICOS</b> ..... | 26 |
| <b>3.5.1.1</b> | <b>DENSIDADE DA POPULAÇÃO MICROBIANA NO SOLO</b> .....                                    | 26 |
| <b>3.5.1.2</b> | <b>CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES</b> .....   | 27 |
| <b>3.5.1.3</b> | <b>pH DO SOLO</b> .....   | 27 |
| <b>3.5.1.4</b> | <b>TEMPERATURA</b> .....  | 28 |
| <b>3.5.1.5</b> | <b>OXIGÊNIO</b> .....   | 29 |
| <b>3.5.1.6</b> | <b>TEOR DE UMIDADE</b> .....  | 30 |
| <b>3.6</b>     | <b>UTILIZAÇÃO DE PERÓXIDO DE MAGNÉSIO NA BIOESTIMULAÇÃO DE<br/>BACTÉRIAS</b> .....        | 30 |
| <b>4</b>       | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 33 |
| <b>4.1</b>     | <b>PREPARAÇÃO DO SOLO</b> .....   | 33 |
| <b>4.2</b>     | <b>CARACTERIZAÇÃO DO SOLO</b> .....   | 35 |
| <b>4.2.1</b>   | <b>MEDIDA DO PH</b> .....   | 35 |
| <b>4.2.2</b>   | <b>TEOR DE UMIDADE</b> .....  | 35 |
| <b>4.2.3</b>   | <b>TEMPERATURA</b> .....  | 36 |
|                | .....   | 36 |
| <b>4.3</b>     | <b>PROCEDIMENTO ANALITICO PARA A ANALISE DE HPAs NA MATRIZ DO<br/>SOLO</b> <sup>36</sup>  |    |
| <b>4.3.1</b>   | <b>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b> .....   | 36 |
| <b>4.3.2</b>   | <b>EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS</b> .....   | 37 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 4.3.3  | CLEANUP DAS AMOSTRAS .....                                    | 38 |
| 4.3.4  | CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS DO GC-FID .....                     | 39 |
| 4.3.5  | CALIBRAÇÃO E AJUSTE DO MÉTODO DE ANÁLISE CROMATOGRÁFICA<br>41 |    |
| 4.3.6  | ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE NAFTALENO .....                    | 42 |
| 4.3.7  | TESTE DE EXTRAÇÃO DE HPAs EM SOLO .....                       | 43 |
| 5.     | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                  | 44 |
| 5.1.   | CARACTERIZAÇÃO DO SOLO .....                                  | 44 |
| 5.1.1. | pH E PERCENTUAL DE UMIDADE .....                              | 44 |
| 5.1.2. | TEMPERATURA .....   | 45 |
| 5.1.3. | DEGRADAÇÃO DOS HPAs .....                                     | 46 |
| 6.     | CONCLUSÃO .....   | 53 |

## 1 INTRODUÇÃO

O solo dispõe de uma importância crucial para a manutenção da vida na Terra e corresponde à camada superficial da crosta terrestre, portanto é a base para a vida e o habitat do ser humano, plantas, animais e outros seres vivos. Por ser densamente colonizado por uma vasta diversidade de espécies de microrganismos e conter uma intensa atividade microbiológica, o solo é considerado um ambiente bastante complexo e indispensável para a ciclagem de nutrientes.

A poluição de solos iniciou-se com a constituição das primeiras sociedades humanas, porém com o advento da Revolução Industrial e com o crescimento das atividades ligadas às indústrias, as preocupações e riscos com o meio ambiente cresceram cada vez mais. Apesar de produzir uma quantidade menor de esgoto doméstico, a indústria gera outros poluentes considerados mais preocupantes e com alto potencial de contaminação, como os tóxicos, corrosivos, radioativos, entre outros. Os acidentes decorrentes das indústrias são capazes de causar significativos impactos ambientais, dentre eles a contaminação do solo e da água (superficial e subterrânea) devido ao derramamento ou deposição incorreta dessas substâncias no ambiente.

As indústrias petroquímicas apresentam um risco ambiental peculiar proveniente das diferentes áreas de sua produção, refino, transporte e comercialização. Grande parte do petróleo e derivados liberados para o meio ambiente envolvem vazamentos não intencionais. DOYLE (1999) estimou a quantidade total de petróleo e derivados derramados no processo de produção, processamento e distribuição em torno de 134 milhões de barris por ano, ou seja, 23% de todo o total refinado.

O petróleo é considerado um composto orgânico e sua formação ocorre através de processos biogeoquímicos que na maioria das vezes é constituído por misturas complexas de hidrocarbonetos (USBERCO & SALVADOR, 2002). Segundo Melo et al. (2008), o petróleo é conjunto de inúmeros compostos orgânicos diferentes subdivididos em hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, asfaltenos e compostos polares como por exemplo as resinas. Além desta

composição, o petróleo pode conter também outros tipos de substâncias em pequenas quantidades, dentre elas está o oxigênio, nitrogênio, compostos de enxofre e metais. Em virtude da presença de substâncias extremamente tóxicas ao meio ambiente, os acidentes com petróleo e seus derivados são considerados preocupantes por gerarem um grande perigo à saúde humana e ao meio ambiente (OLIVEIRA, 2001).

A ocorrência de vários casos de poluição ambiental causados por petróleo e seus derivados motivaram a comunidade técnica e científica a entender e desenvolver diversas técnicas, físicas, químicas e biológicas que visam à remoção ou a degradação *in-situ* ou *ex-situ* de petróleo derramado, como diluição, dispersão, sorção, bombeamento, incineração e biorremediação (OLIVEIRA, 2001). Dentre as técnicas desenvolvidas, a biorremediação (biodegradação por microrganismos do solo) se distingue como alternativa viável e de importância mundial devido seu baixo custo, baixo consumo de energia e por causar poucas mudanças nas características físicas, químicas e biológicas do ambiente (BENTO, 2003; TONINI, 2010).

Uma das diversas técnicas existentes de biorremediação de solo é a biopilha. Ela envolve a construção de células ou pilhas de solo contaminado de maneira que haja a estimulação da atividade microbiana aeróbica no interior da pilha através da aeração. Para constatar uma boa eficiência, é necessária a adição de umidade e de nutrientes na pilha, como por exemplo, o Nitrogênio, Fósforo ou matéria orgânica. A redução da concentração dos hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas de solo é feita através da degradação realizada pelas bactérias presentes nas pilhas.

O método de biopilhas está sendo cada vez mais utilizado mundialmente para minimizar a poluição subterrânea gerada por contaminantes orgânicos. Ao se comparar com as técnicas convencionais, a biopilha se sobressai devido seu baixo custo de implantação, tempo de tratamento relativamente baixo: para hidrocarbonetos leves entre uma semana a seis meses, tecnologia de construção e manutenção simples e não requer grande área, podendo ser projetada como um sistema fechado que viabilize a coleta e tratamento de gases (EPA, 1994).

Diversas pesquisas e métodos estão sendo testados e aplicados para promover a remediação de solos contaminados por petróleo através do uso de

processos oxidativos avançados (POAs). Em virtude do poder oxidante, os peróxidos liberam oxigênio de forma gradativa em ambientes alcalinos, permitindo que haja um aumento da capacidade de biodegradação dos solos contaminados através dos microrganismos aeróbios.

## 2 OBJETIVOS

Devido à necessidade de aeração periódica da biopilha para manter o tratamento em condições aeróbias, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a aceleração da biodegradação de resíduos provenientes da indústria petrolífera, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, através da liberação de oxigênio constante no interior da biopilha por meio da adição de diferentes quantidades de peróxido de magnésio ( $MgO_2$ ). Este objetivo principal foi alcançado com o desenvolvimento de algumas técnicas, as quais compõem os seguintes objetivos específicos:

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Realizar experimentos em batelada com amostras de solos contaminados com HPAs e com adição de diferentes quantidades de peróxido de magnésio (0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% e 5.0%) com o intuito de compará-los com amostras “branco” e esterilizada (sem o peróxido).
- b) Propor um modelo alternativo de degradação de HPAs em solo contaminado através da adição de  $MgO_2$ .

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 PETRÓLEO**

O petróleo (do latim *petroleum*, *petrus* = pedra e *oleum* = óleo) é um óleo que normalmente é encontrado impregnado em rochas porosas sedimentares como o arenito. A origem do petróleo ocorre a partir da matéria orgânica depositada aos sedimentos. A matéria orgânica presente no mar é essencialmente composta de microrganismos e algas formadoras de fitoplâncton que junto com o acúmulo dos sedimentos e condições termoquímicas apropriadas dá-se o início dos processos que levam à formação do petróleo. No estado líquido, ele é considerado uma substância inflamável, oleosa, com densidade menor do que a água e basicamente é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos (compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio) (THOMAS, 2001).

##### **3.1.1 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO**

O petróleo é uma mistura complexa que além da presença predominante de hidrocarbonetos também contém quantidades pequenas de compostos orgânicos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos. O óleo pode ser dividido em quatro frações diferentes: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (THOMAS, 2001).

#### **3.2 HIDROCARBONETOS**

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos exclusivamente de moléculas de hidrogênio e carbono, dispostas em vastas configurações estruturais. Atualmente, podem ser identificados mais de 270 tipos diferentes de hidrocarbonetos na composição dos distintos derivados do petróleo (CONCAWE, 2001; OPS, 1996; WHO, 1982).

De maneira geral, são encontrados três principais grupos de hidrocarbonetos presentes no petróleo: parafínicos, naftênicos e aromáticos. A TABELA 1 apresenta alguns exemplos de hidrocarbonetos com propriedades e características físico-químicas distintas.



TABELA 1 - DIFERENÇAS ENTRE OS HIDROCARBONETOS EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO E DISPOSIÇÃO NATURAL MOLECULAR.

| Nº Átomos de Carbono | Parafínicos | Naftênicos               | Aromáticos            |
|----------------------|-------------|--------------------------|-----------------------|
| C6                   | n-Hexano    | Cicloexano               | Benzeno               |
| C7                   | n-Heptano   | Metilcicloexano          | Tolueno               |
| C8                   | n-Octano    | 1,2-Dimetilcicloexano    | o-Xileno              |
| C9                   | n-Nonano    | 1,2,4-Trimetilcicloexano | 1,2,4-Trimetilbenzeno |
| C10                  | n-Decano    | t-Butilcicloexano        | t-Butilbenzeno        |

FONTE: PEDROZO, *et al.*, (2002)

O petróleo pode possuir em sua composição hidrocarbonetos saturados e insaturados. Os hidrocarbonetos saturados possuem um número suficiente de átomos de hidrogênio os quais são capazes de saturar todos os átomos de carbono, portanto apresentam somente ligações simples entre eles. Já os hidrocarbonetos insaturados não possuem átomos de hidrogênio suficientes para saturar todos os carbonos presentes. Estes podem ter sua estrutura disposta em cadeias abertas ou em forma de anel benzênico (aromáticos) (PEDROZO *et al.*, 2002).

### 3.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos químicos constituídos de átomos de carbono e hidrogênio e pertencem a um vasto grupo de compostos orgânicos os quais possuem em sua estrutura dois ou mais anéis benzênicos. Estes anéis são formados por seis moléculas de carbono-hidrogênio que se dispõem sob a forma de um hexágono, através de ligações duplas alternadas.

Dentre todos os constituintes do petróleo, o grupo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos é o que mais preocupa quando se trata de poluição ambiental. Na atmosfera, esses compostos têm um grande potencial poluidor por serem capazes de reagir com múltiplos poluentes tais como o ozônio, óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre. Como resultado destas reações, são produzidas as dionas, os nitros e dinitros-HPAs, e ácidos sulfônicos (TABOR, 2014).

Além de poluírem a atmosfera, o solo e posteriormente as águas subterrâneas, esses compostos são conhecidos como substâncias potencialmente cancerígenas. Isto se deve ao fato de que alguns HPAs são metabolizados e agem diretamente nas moléculas do DNA humano, portanto os tornam compostos de elevado potencial carcinogênico e mutagênico. Outra característica perigosa dos HPAs é a lipofilicidade, ela faz com que estes compostos sejam prontamente absorvidos no organismo dos humanos através da inalação, ingestão e contato dermal, sendo acumulados pelos tecidos adiposos (TABOR, 2014).

Os HPAs são gerados naturalmente através da combustão incompleta de substâncias orgânicas, como resíduos vegetais, madeira, etc. Entretanto, a grande parte dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados no meio ambiente é proveniente da pirólise oriunda das indústrias. As atividades industriais petrolíferas na fase de refinação do petróleo, produção de coque e nas estações de tratamento do esgoto industrial são exemplos de fontes antropogênicas de HPAs (CUTRIGHT & LEE 1994).

De acordo com a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA – Environment Protection Agency) 16 hidrocarbonetos poliaromáticos são considerados particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos prioritários: Acenafteno acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno. Esses compostos apresentam de 2 a 6 anéis aromáticos fundidos entre si conforme é mostrado na TABELA 1 e possuem peso molecular (PM) variando entre 128 e 278g/mol. Suas características físico-químicas, como solubilidade (S) e pressão de vapor (PV), são fatores importantes que direcionam a distribuição desses contaminantes entre as fases solúvel e particulada em meio atmosférico, aquoso e biótico. A solubilidade em água dos HPAs varia entre os altamente insolúveis (e.g. benzo[g,h,i]perileno: 0,003mg/L) a pouco solúveis em água (e.g. naftaleno, 31mg/L), enquanto a pressão de vapor transita entre compostos altamente voláteis (naftaleno) e compostos relativamente pouco voláteis (dibenzo[a,h]antraceno).

TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPAs.

| HPAs                   | Nº de anéis | PM (g/mol) | S (mg/L) | PV (Pa)  |
|------------------------|-------------|------------|----------|----------|
| Naftaleno              | 2           | 128        | 31       | 10,4     |
| Acenaftileno           | 3           | 150        | 16,1     | 0,9      |
| Acenafteno             | 3           | 154        | 3,8      | 0,3      |
| Fluoreno               | 3           | 166        | 1,9      | 0,09     |
| Fenantreno             | 3           | 178        | 1,1      | 0,02     |
| Antraceno              | 3           | 178        | 0,045    | 0,001    |
| Fluoranteno            | 4           | 202        | 0,26     | 0,00123  |
| Pireno                 | 4           | 202        | 0,132    | 0,0006   |
| Benz[a]antraceno       | 4           | 228        | 0,011    | 2,80.e-5 |
| Criseno                | 4           | 228        | nd       | 5,70.e-7 |
| Benz[b]fluoranteno     | 5           | 252        | 0,0015   | nd       |
| Benz[k]fluoranteno     | 5           | 252        | 0,0008   | 5,20.e-8 |
| Benzo[a]pireno         | 5           | 252        | 0,0038   | 7,00.e-7 |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | 6           | 278        | nd       | nd       |
| Dibenzo[a,h]antraceno  | 5           | 278        | 0,0006   | 3,7.e-10 |
| Benzo[g,h,i]perileno   | 6           | 268        | 0,00026  | nd       |

FONTE: Latimer & Zheng (2003)

Nº de anéis: Número de anéis aromáticos; PM: Peso molecular; S: solubilidade; PV: Pressão de vapor; Nd: não determinado.

### 3.3.1 LEGISLAÇÃO ESPECÍFICA PARA HPAs

Em escala global, a legislação ambiental existente sobre HPAs e Petróleo encontra-se principalmente, nos Estados Unidos, sob a competência da Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA). Na União Europeia, a legislação encontra-se relacionada à Comissão das Comunidades Europeias e à Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea, a qual continua sendo utilizada como referencia por alguns órgãos ambientais brasileiros (JACQUES, *et al.*, 2007).

Ao considerar a proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) adotou para o Estado de São Paulo, valores de referência de qualidade, valores de alerta e valores de intervenção. Desta maneira, não apenas visou à proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas, mas também o controle da poluição nas áreas já contaminadas e/ou suspeitas de contaminação, subsidiando as decisões que devem ser tomadas quanto à necessidade ou eficiência da remediação (CASARINI, 1996).

Para determinação desses valores de referência de qualidade, foram feitas análises de amostras de solo. O valor de alerta retrata a mudança da qualidade natural dos solos e deve ser utilizado em caráter preventivo; quando excedido no solo, deverá ser exigido o monitoramento do solo e das águas subterrâneas, efetuando-se um diagnóstico de qualidade desses meios, identificando-se e controlando as possíveis fontes de poluição (PEDROZO, *et al.*, 2002).

TABELA 3 - VALORES DE INTERVENÇÃO PARA O SOLO, CONCENTRAÇÃO DE RISCO PARA O ECOSISTEMA E PARA O HOMEM COM RELAÇÃO À CONTAMINAÇÃO DO SOLO E DE SEDIMENTOS.

| Substância          | Valor de Intervenção solo (mg/kg) | CSReco* solo (mg/kg) | CSRh** solo (mg/solo) | CSReco* sedimento (mg/kg) | CSRH sedimento (mg/kg) |
|---------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|
| Benzeno             | 1                                 | 130                  | 1,1                   | 130                       | 5,5                    |
| Etilbenzeno         | 50                                | 110                  | 111                   | 110                       | 111                    |
| Tolueno             | 130                               | 47                   | 37                    | 79                        | 191                    |
| Xileno              | 25                                | 17                   | 156                   | 17                        | 127                    |
| HAPs totais         | 40                                |                      |                       |                           |                        |
| Naftaleno           | -                                 | 1,7                  | 870                   | 17                        | 120                    |
| Antraceno           | -                                 | 1,6                  | 25.500                | 1,6                       | 4.200                  |
| Fenantreno          | -                                 | 31                   | 23.000                | 31                        | 440                    |
| Fluoranteno         | -                                 | 260                  | 30.300                | 260                       | 100                    |
| Benzo[a]antraceno   | -                                 | 2,5                  | 300                   | 49                        | 290                    |
| Benzo[a]pireno      | -                                 | 70                   | 280                   | 28                        | 17                     |
| Benzo[ghi]perileno  | -                                 | 33                   | 19.200                | 33                        | 3.600                  |
| Benzo[k]fluoranteno | -                                 | 38                   | 3.200                 | 38                        | 560                    |
| Óleo mineral        | 5.000                             |                      | 10                    |                           | 10                     |

**FONTE** - LITJZEN et al,2001

\*CSReco = concentração do contaminante que representa sério risco para o ecossistema

\*\*CSRh = concentração do contaminante que representa sério risco para o homem

A TABELA 4 apresenta valores orientadores para solo preconizados pelo Estado de São Paulo e por outros países. Cumpre ressaltar que a agência americana, *Environmental Protection Agency* (EPA), desde 1993 usa valores genéricos para solos, denominados Soil Screen Levels (SSLs), os quais são derivados de modelos fundamentados na exposição humana, considerando as vias de introdução oral (ingestão de solo e de água subterrânea contaminada) e pulmonar (inalação de vapores ou partículas) sob um cenário de ocupação residencial do solo (PEDROZO, *et al.*, 2002).

TABELA 4 – VALORES ORIENTADORES PARA ALGUNS CONSTITUINTES DO PETRÓLEO PRESENTES NO SOLO ADOTADOS PELO ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL E POR ALGUNS PAÍSES

| Substância<br>(mg/kg) | Estado de São Paulo |                       |                           |      |      | Holanda | EUA<br>SSIs<br>(ingestão de solo) |          | Alemanha                                      |      |        |      | Canadá |      |      | Inglaterra |   | França |   |   |
|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------|------|------|---------|-----------------------------------|----------|---|------|--------|------|--------|------|------|------------|---|--------|---|---|
|                       | VRQ                 | Valor<br>de<br>alerta | Valores de<br>intervenção |      |      |         | Res.                              | Ind.     | Valor de gatilho<br>(ingestão direta de solo) |      |        |      |        |      |      |            |   |        |   |   |
|                       |                     |                       | Agric.                    | Res. | Ind. |         |                                   |          | Parque<br>infantil                            | Res. | Parque | Ind. | Agric. | Res. | Ind. | A          | B | C      | D | E |
| <b>Benzeno</b>        | 0,25                | -                     | 0,6                       | 15   | 3,0  | 1       | 22                                | 200      | -   | -    | -      | -    | 0,05   | 0,5  | 5    | -          | - |        |   |   |
| <b>Tolueno*</b>       | 0,25                | -                     | 30                        | 40   | 140  | 130     | 16.000                            | 4,10E+05 | -   | -    | -      | -    | 0,1    | 3    | 30   | -          | - |        |   |   |
| <b>Xilenos*</b>       | 0,25                | -                     | 3,0                       | 6,0  | 15   | 25      | 1,60E+05                          | 4,10E+06 | -   | -    | -      | -    | 0,1    | 5    | 50   | -          | - |        |   |   |
| <b>Naftaleno*</b>     | 0,20                | -                     | 15                        | 70   | 90   | 40      | 3.100                             | 41.000   | -   | -    | -      | -    | 0,1    | 5    | 50   | -          | - |        |   |   |

**FONTE - CETESB, 2001**

(\*) - com base no risco à criança - cenário Agrícola/ APM<sub>ax</sub>; (-) não estabelecido; Holanda - (1) : Multifuncionalidade; Agri. = agrícola; Res. = residência; Ind. = indústria; VRQ = valor de referência de qualidade; SSLs = *soil screen levels*

### 3.4 BIORREMEDIAÇÃO DE SOLOS

A biorremediação é um método eficiente e bastante seguro quando se compara aos processos convencionais utilizados para tratamento de petróleo. Ela utiliza microrganismos vivos nativos ou cultivados tais como fungos filamentosos, leveduras e bactérias para eliminar ou transformar as substâncias recalcitrantes em compostos menos prejudiciais ao meio ambiente. Este processo acontece através da conversão dos compostos orgânicos em biomassa e sub-produtos inertes inócuos do metabolismo microbiano como o dióxido de carbono, metano e sais orgânicos (PEDROZO, *et al.*, 2002).

As tecnologias de biorremediação de solos contaminados podem ser classificadas de acordo com o tratamento e a fase utilizada. Ao considerar o local de tratamento, as técnicas podem ser aplicadas de duas maneiras: *in situ*, onde a biodegradação ocorre no local contaminado e a *ex-situ*, em que o solo é retirado e levado até a unidade de tratamento (SEABRA, 2001).

Independente do local de aplicação, o processo de biorremediação pode ser aeróbio e anaeróbio, requerendo oxigênio ou hidrogênio, respectivamente. No processo aeróbio o oxigênio atua como aceptor de elétrons, já os contaminantes presentes no solo são utilizados pelos microrganismos como fontes de carbono (doador de elétrons). Após o consumo total do oxigênio existente no solo, os microrganismos se adaptam às condições anóxicas e começam a utilizar outros receptores naturais de elétrons presentes no meio. Este consumo inicia geralmente através do nitrado, manganês, ferro, sulfato e dióxido de carbono, respectivamente, de maneira que este é transformado em ácidos orgânicos para gerar metano. (AELION & BRADLEY, 1991).

Existem diversas pesquisas que comprovam que a biodegradação pode ser afetada em virtude de alguns microrganismos sobreviverem em diferentes condições ambientais. Em contrapartida, estes microrganismos têm a capacidade de degradar diferentes substâncias, dentre elas estão as substâncias recalcitrantes, como por exemplo, os hidrocarbonetos de petróleo.

A velocidade de biodegradação dos hidrocarbonetos depende da composição química do composto liberado para o meio ambiente juntamente com os fatores ambientais do local de contaminação. Usualmente, os hidrocarbonetos não substituídos e aromáticos são degradados de forma mais acelerada do que os compostos alifáticos altamente ramificados. Porém, hidrocarbonetos com anéis condensados, como os HPAs com mais de quatro anéis, têm se apresentado relativamente resistentes à biodegradação (PEDROZO, *et al.*, 2002).

### **3.4.1 MATÉRIA ORGÂNICA**

Após a biorremediação através dos microrganismos e outros organismos presentes no solo, a matéria orgânica transformada e alterada é chamada de húmus. O húmus constitui um conjunto bastante complexo de compostos orgânicos coloidais de coloração escura e é submetido a um processo constante de transformações. Ele pode ser dividido em dois grupos: as huminas e as substâncias húmicas. As huminas ou substâncias querogênicas, tanto em condições ácidas como básicas, não possuem solubilidade em água. As chamadas substâncias húmicas são divididas em ácidos fúlvicos, os quais são solúveis em solução ácida, e os ácidos húmicos, que não são solúveis em solução ácida (SCHWARZENBACH *et al.*, 1993).

### **3.5 BIOPILHAS**

O sistema de biopilhas é considerado uma tecnologia bastante efetiva e que se destaca frente às técnicas convencionais utilizadas para minimizar a contaminação gerada por poluentes orgânicos. Isto se dá ao fato de que se trata de uma tecnologia de construção e manutenção simples e o custo de implantação é relativamente baixo. Outra vantagem do uso da biopilha está no tempo de tratamento moderadamente baixo: de uma semana a seis meses para os hidrocarbonetos leves. A tecnologia de biopilhas envolve a construção de células ou pilhas de solo contaminado de maneira que haja a estimulação da atividade microbiana aeróbia dentro das mesmas, como por exemplo, a adição de umidade e nutrientes como Nitrogênio e Fósforo, ou matéria orgânica. Para garantir que o



processo permaneça aeróbio em todo o tratamento, é importante utilizar métodos eficientes de aeração das pilhas (EPA, 1994).

A construção da biopilha é feita sobre uma base impermeável para impedir ou reduzir a migração dos lixiviados para o solo e águas subterrâneas. As pilhas usualmente são recobertas com plásticos, conforme FIGURA 1, com intuito de evitar a liberação de gases tóxicos para a atmosfera e também protegê-la contra as ações climáticas. Geralmente, para garantir a aeração necessária pelo conjunto, é utilizado um sistema de malhas com dutos perfurados instalados na base das pilhas que são conectados a um compressor (EPA, 1994).

FIGURA 1– EXEMPLO DE BIOPILHA



FONTE: TSL ENGENHARIA, MANUTENÇÃO E MEIO AMBIENTE 2016.

A efetividade do sistema de biopilhas em reduzir as concentrações de grande parte dos constituintes do petróleo é bastante alta. Os produtos do petróleo que volatilizam em condições normais, como a gasolina, tendem a ser removidos, em grande parte, através da aeração e a outra parcela tende a ser degradada pela ação microbiana. Os hidrocarbonetos mais pesados, como os óleos de aquecimento e o óleo lubrificante, não evaporam no processo de aeração da biopilha, sendo a biodegradação o mecanismo primordial de quebra destes constituintes. Porém, diferentemente dos hidrocarbonetos leves, os que possuem alto peso molecular requerem um tempo maior para sofrerem o processo de degradação (EPA, 1994).

As biopilhas possuem três fatores principais que afetam a sua efetividade: as características do solo, as características dos contaminantes e as condições climáticas. Quando se diz respeito às características do solo, é necessário o controle da densidade da população microbiana; o pH do solo; o teor de umidade; a temperatura do solo; as concentrações dos nutrientes e a textura do solo. As características dos contaminantes também podem ser controladas durante o projeto e operação da biopilha, como a volatilidade, estrutura química, concentração e toxicidade de cada substância contaminante presente no meio. As condições climáticas são parâmetros que não podem ser controlados, porém também afetam a efetividade das biopilhas, como a temperatura ambiente, taxa de precipitação e a quantidade de vento (EPA, 1994). Este método atua muito bem em temperaturas superiores a 10°C, sendo que existe a duplicação da atividade microbiana a cada 10°C de incremento até o limite de 45°C. Portanto, para o tipo de clima brasileiro esta é uma grande vantagem, tendo em vista que o Brasil situa-se, na maior parte do território, em zonas intertropicais (prevalência de climas quentes e úmidos) com temperaturas médias em torno de 20°C (BITTAR, 2002).

### **3.5.1 FATORES QUE INFLUENCIAM A BIODEGRADABILIDADE DOS CONTAMINANTES ORGÂNICOS**

Muitas áreas contaminadas por resíduos petrolíferos possuem misturas complexas de diferentes compostos orgânicos, sendo que em sua grande maioria, não são metabolizadas na mesma velocidade. Devido às taxas de degradação dos diferentes compostos serem variadas, estes são dependentes de vários fatores para que ocorra uma biodegradabilidade efetiva.

#### **3.5.1.1 DENSIDADE DA POPULAÇÃO MICROBIANA NO SOLO**

As bactérias que utilizam os compostos orgânicos como fontes de Carbono são denominadas heterotróficas; aquelas que usam dos compostos inorgânicos de Carbono são chamadas de autotróficas. Quanto aos aceptores de elétrons terminais, as bactérias que usam o oxigênio, são chamadas de aeróbias e as que usam substâncias diferentes do oxigênio são denominadas anaeróbias; já as que podem utilizar tanto um quanto o outro, chamam-se bactérias facultativas. Para o tratamento

de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo através do método de biopilhas, apenas as bactérias aeróbias, facultativas e heterotróficas possuem importância para os processos de degradação (EPA, 1994).

Segundo HUTCHINSON et al. (2003), o principal fator que influencia na biorremediação dos solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo é a atividade microbiológica. Para este pesquisador, tanto a população microbial quanto a sua atividade, estão vigorosamente associadas com a quantidade de água e de nutrientes presentes no solo, com as espécies de plantas e com os tipos de contaminantes. Além disto, a efetiva atividade microbiana também é afetada pelo valor do pH e pela temperatura dos solos.

### **3.5.1.2 CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES**

Existem pelo menos onze tipos de macro e micronutrientes essenciais que devem estar presentes no solo em quantidades, formas e relações adequadas para manter o crescimento microbiológico. São eles: nitrogênio, fósforo, potássio, sódio, enxofre, cálcio, magnésio, ferro, manganês, zinco e cobre. O nitrogênio determina a velocidade de decomposição dos hidrocarbonetos de petróleo, portanto é considerado o principal nutriente limitante. Não obstante, o fósforo fertilizante pode ser necessário para estimular a biodegradação, porém, em pequenas quantidades. No solo, o ajuste do balanço C/N/P pode ser facilmente efetuado pela adição de fertilizantes (OUDOT, 1998; ROSATO, 1997).

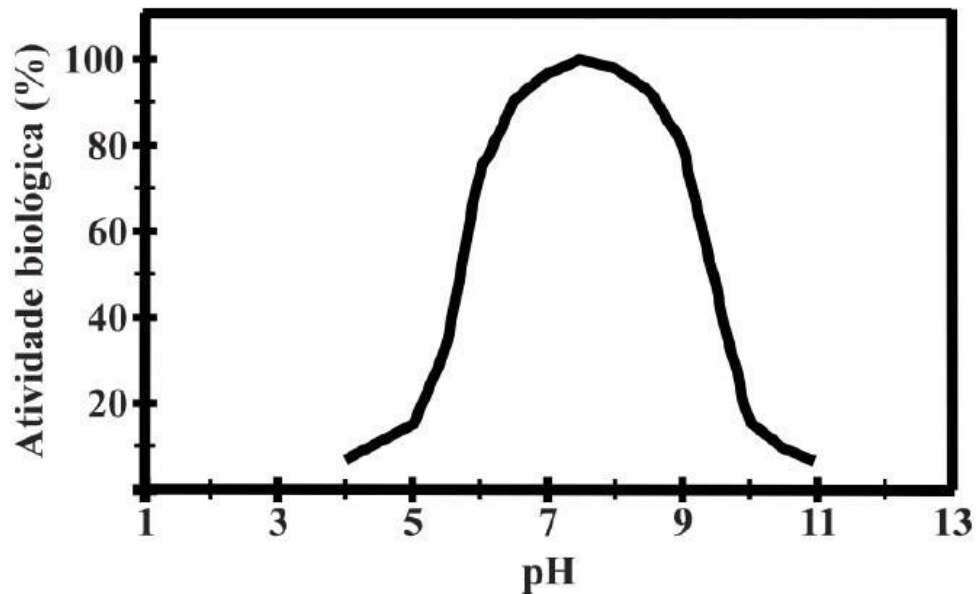
### **3.5.1.3 pH DO SOLO**

Para que os microrganismos tenham atividade máxima, o pH do solo deve estar na faixa entre 6,5 e 8,5, onde segundo VIDALI (2001), o valor ideal deve ser mantido próximo da neutralidade (7,0) devido ao predomínio de bactérias e fungos no local contaminado.

Os solos com o pH muito ácido, por exemplo, devido aos subprodutos ácidos gerados durante o processo de biorremediação, devem ser corrigidos imediatamente, caso contrário, a eficiência do processo poderá diminuir significativamente. Uma maneira de alcalinizar o pH do solo no interior das pilhas é

através da injeção de substâncias básicas, porém se for necessária a diminuição do pH, pode-se adicionar enxofre ou soluções ácidas durante a sua construção.

FIGURA 2- VARIAÇÃO DA ATIVIDADE MICROBIANA DEVIDO A MUDANÇAS DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO DO SOLO.

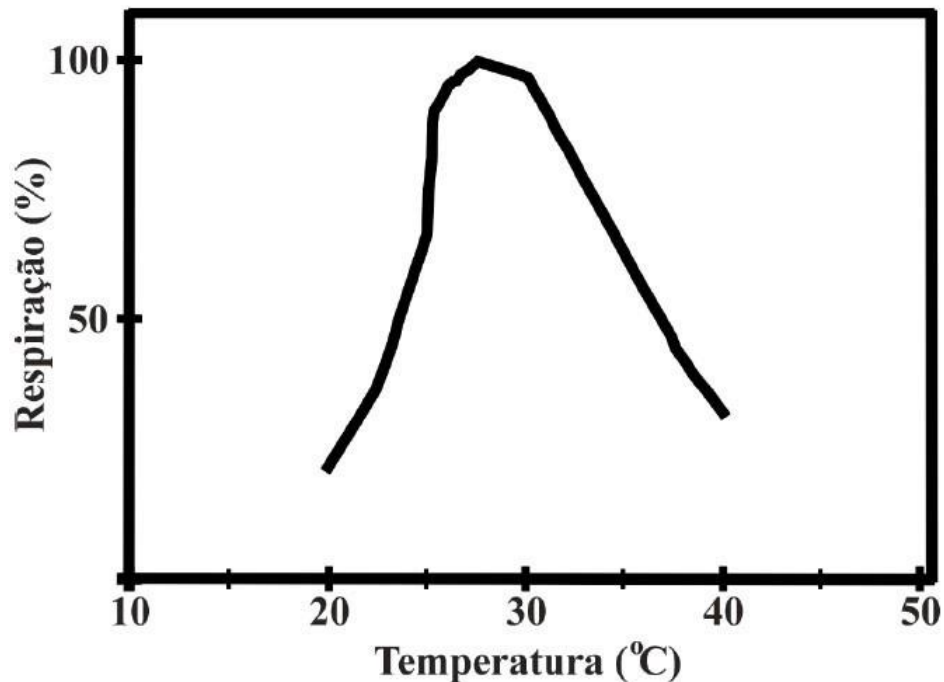


FONTE: MODIFICADA DE R.L. TATE, SOIL MICROBIOLOGY (1995).

#### 3.5.1.4 TEMPERATURA

A temperatura é outro fator que influencia diretamente a ação dos microrganismos para metabolizarem os contaminantes orgânicos. A faixa de temperatura ideal do solo está entre 25 e 30°C, como mostra a FIGURA (3) na qual demonstra o valor da temperatura média encontrada na maioria dos solos brasileiros contaminados por hidrocarbonetos de petróleo (TATE, 1995). Porém, segundo estudos realizados pela USEPA (1995), existem valores de temperatura em que a atividade microbiológica é bastante afetada, por exemplo, menores do que 10°C e maiores do que 45°C. Em virtude do Brasil ser um país predominantemente de clima tropical, é bastante viável a implantação dessa técnica.

FIGURA 3 - RESPOSTA TÍPICA DE POPULAÇÃO DE BACTÉRIAS MESÓFILA À VARIAÇÃO DE TEMPERATURA



FONTE: MODIFICADA DE R.L. TATE, SOIL MICROBIOLOGY (1995).

### 3.5.1.5 OXIGÊNIO

O oxigênio é um fator essencial para a ocorrência da biodegradação aeróbica de contaminantes em áreas poluídas por hidrocarbonetos de petróleo. Sem a quantidade necessária de oxigênio no solo, a degradação destes contaminantes poderá não acontecer ou diminuir consideravelmente. Na biorremediação de solos, o teor de oxigênio dissolvido maior do que  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , geralmente, são ótimos para a atividade microbológica (MORGAN e WATKINSON, 1989).

Existem diversos estudos sobre a ação de microrganismos em solos contaminados por petróleo. A pesquisa efetuada por DOBSON & WILSON (1964) foi realizada com solos impregnados e não impregnados com óleos. Eles coletaram amostras de ambos os solos e certificaram que o número de microrganismos presentes em cada uma delas era extremamente variável. Diante deste fato, apenas pôde ser evidentemente constatado que havia o predomínio de bactérias aeróbias comparado às anaeróbias. Os solos contaminados de óleo cujas estruturas sofreram distúrbio apresentaram consumo de oxigênio bastante superior aos solos livres de

contaminação e também aos solos com óleo que não sofreram distúrbio. Esse consumo maior de oxigênio nas amostras que sofreram distúrbio foi atribuído devido à melhor aeração proveniente das misturas às quais também proporcionaram a distribuição de maneira mais uniforme dos microrganismos presentes no solo. Segundo os dados obtidos nas análises, pôde-se indicar que existem microrganismos do solo capazes de biodegradar não somente o petróleo cru, mas também as frações mais refinadas dele.

#### **3.5.1.6 TEOR DE UMIDADE**

O crescimento apropriado dos microrganismos requer condições de umidade ótimas no solo. Quando o solo está muito úmido, o movimento do ar é restringido e por consequência a disponibilidade de oxigênio é reduzida, o qual é essencial para que ocorram os processos metabólicos aeróbios das bactérias (MORGAN e WATKINSON, 1989). Para SILVA et. al. (2007), a faixa ideal de umidade no solo para a correta atividade microbiana deve estar entre 12 a 30% em peso.

### **3.6 UTILIZAÇÃO DE PERÓXIDO DE MAGNÉSIO NA BIOESTIMULAÇÃO DE BACTÉRIAS**

Sabe-se que o oxigênio é um fator limitante para a degradação aeróbica de contaminantes em áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo. Quando não há a quantidade adequada de oxigênio no solo, a degradação dos contaminantes poderá cessar ou ocorrer de maneira muito lenta. Em virtude disto, existem diversas pesquisas envolvendo a biorremediação de solos contaminados por petróleo com intuito de acelerar os processos bioquímicos de degradação através de técnicas de aeração (TABOR, 2014).

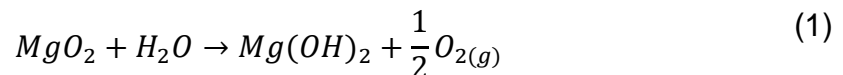
Os compostos liberadores de oxigênio que são mais utilizados incluem os peróxidos de cálcio e magnésio, onde o de magnésio tem sido mais comumente utilizado do que o de cálcio por possuir menor solubilidade e, portanto, prolongar a liberação do oxigênio (ALVES, 2013).

O peróxido de magnésio é um composto inorgânico que além de ser estudado para ser utilizado na remediação de áreas contaminadas por

hidrocarbonetos, é utilizado também na remediação de água subterrânea (REGENESIS, 2012). A utilização deste peróxido para tais remediações é considerada um método viável para prevenção da produção e liberação de H<sub>2</sub>S. Porém, o uso do peróxido de magnésio para estes fins é uma alternativa recente e pouco descrita na literatura (CHANG et al., 2008; SOUZA, 2009).

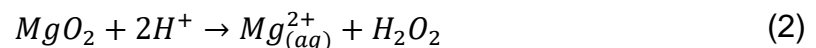
Após ser combinado com a água, o peróxido de magnésio apresenta uma propriedade única de liberação gradativa de gás Oxigênio (O<sub>2</sub>) no sistema durante um período de até 12 meses, desta maneira, ele promove a bioestimulação dos microrganismos presentes no meio (KOENINGSBERG e WILLETT, 2005).

A equação química que envolve a reação utilizando peróxido de magnésio é a seguinte:



Segundo JOBSON et al., 1972, o oxigênio é muito importante para o processo de biodegradação, ele pode ser quimicamente suprido através de peróxido de hidrogênio que além de aumentar os teores de oxigênio para oxidações biológicas, gera radicais hidroxilas que são importantes também nas reações abióticas de degradação de hidrocarbonetos.

A taxa de oxigênio ativo gerado depende das propriedades físicas e químicas do ambiente. Em ambiente aquoso e com baixo valor de pH, o peróxido de magnésio se decompõe como ilustrado nas equações (2) e (3) (WALAWSKA et al., 2007).



Os peróxidos, quando em altas concentrações combinados a outros parâmetros, resultam em maiores níveis de degradação.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados experimentos com o objetivo de analisar o comportamento do sistema (solo-contaminante- $M_gO_2$ ) com 7 amostras diferentes contendo diferentes porcentagens de  $M_gO_2$  em cada uma delas. Estas 7 amostras foram coletadas em 5 dias conforme a TABELA 5, totalizando 35 amostras.

TABELA 5 – DIAS REFERENTES À COLETA DE SOLO PARA OS EXPERIMENTOS

| 24/mai | 25/mai | 26/mai | 27/mai | 28/mai | 29/mai | 30/mai | 31/mai |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| X      | X      | X      |        | X      |        |        | X      |

Desta maneira, foram realizados experimentos no solo como teste de pH, umidade, medição de temperatura e análise cromatográfica das amostras através do GC-FID.

### 4.1 PREPARAÇÃO DO SOLO

Para a realização do experimento, foram coletados nas instalações da Universidade Federal do Paraná, campus Centro Politécnico, cerca de 8 quilogramas de solo. Antes de ser utilizado no ensaio experimental, o solo foi macerado com o objetivo de obter granulometria uniforme e passado em peneira de 2mm aproximadamente (#10 mesh) (Wang e Lamley, 2006; Rissato et. al., 2006).

Após a homogeneização do solo, o mesmo foi colocado na estufa a 40°C por 48 horas para reduzir o teor de umidade. Após, foi realizado um experimento de avaliação de umidade do solo a fim de verificar a umidade correta para prosseguir com os experimentos. Em seguida, 1 quilograma de solo foi autoclavado com o intuito de eliminar agentes microbiológicos. Nesse processo, o alto calor úmido mata os microrganismos principalmente através da coagulação das proteínas, a qual é ocasionada pela quebra das pontes de hidrogênio (desnaturação) que mantém as proteínas em sua estrutura tridimensional (TORTORA et. al., 2005). Esse processo foi realizado com a finalidade de realizar comparações com as amostras contendo atividade microbiológica.

Para armazenar o solo foram utilizados 7 galões de plástico de 5 litros e, com o auxílio de uma tesoura, foi cortada a parte superior de cada galão. Após a preparação dos recipientes, foram distribuídos com o auxílio de uma balança analítica 1 quilograma de solo em cada galão.

Para a contaminação do solo foram preparadas duas soluções diferentes para cada uma das 7 amostras. Cada solução continha 2 gramas de HPA dissolvidos em 30 mL de acetona, sendo os HPAs: naftaleno e fenantreno. Em seguida, foram adicionadas nas amostras as soluções com os contaminantes (HPAs) e então cada amostra foi revolvida lentamente para a homogeneização do meio.

Após todos estes procedimentos, foram adicionadas diferentes quantidades de peróxido de magnésio (0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 5,0%) em 5 amostras distintas. Em seguida, as amostras foram revolvidas para a homogeneização do solo com o peróxido. Para a volatilização dos solventes, os galões foram deixados abertos durante 12h.

Para efeito de comparação, a amostra que foi submetida ao processo de esterilização e outra amostra (experimento branco) se mantiveram sem a adição de peróxido. O experimento branco teve como objetivo verificar qual é a taxa de degradação natural do meio sem a utilização do peróxido de magnésio como acelerador das reações de biodegradação e a mostra esterilizada teve como objetivo comparar a degradação dos compostos sem a ação das bactérias e verificar a taxa de volatilização dos compostos estudados. Em seguida, todos os galões foram fechados com duas camadas de papel filme para evitar trocas com o meio.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

### 4.2.1 MEDIDA DO PH

O pH do solo foi caracterizado utilizando-se a fita de indicador de pH 0,1 grama de solo em tubo de ensaio e foi acrescentada água destilada até atingir cerca de 2 centímetros de coluna d'água, para a mistura do solo com a água destilada, foi utilizado o Vortex. Em seguida, uma fita foi colocada dentro do tubo onde a parte que continha o indicador ficou em contato com a solução. Este processo foi realizado para todas as 7 amostras após 24 horas da adição do peróxido de magnésio.

### 4.2.2 TEOR DE UMIDADE

Para verificar a umidade do solo antes do processo de contaminação, foram coletadas 2 amostras de solo (aproximadamente 5,0 gramas) em béqueres previamente muflados. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma estufa a 100°C por 24h. Após a secagem na estufa, as amostras foram pesadas novamente e o teor de umidade foi calculado conforme a equação (4). Os cálculos realizados foram baseados em uma média simples da diferença gravimétrica (SILVA et al., 2006).

$$U\% = \frac{P_0 - P_f}{P_0} \quad (4)$$

Onde:

- $P_0$ : Massa inicial de solo [g]
- $P_f$ : Massa final de solo [g],

### 4.2.3 TEMPERATURA

Para verificar a temperatura do solo, foi utilizado um termômetro de alta precisão, onde foi medida a temperatura em todos os dias de coleta conforme FIGURA 4.

FIGURA 4 – VERIFICAÇÃO DA TEMPERATURA DO SOLO EM UMA AMOSTRA.



## 4.3 PROCEDIMENTO ANALITICO PARA A ANALISE DE HPAs NA MATRIZ DO SOLO

### 4.3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Foram utilizados três tipos de solventes: Acetona, Diclorometano e n-Hexano, onde todos eles apresentam pureza acima de 95%, fornecidos pela empresa Panreac. Para a montagem das colunas cromatográficas nas pipetas de Pasteur, foi utilizada Sílica Gel fornecida pela Macherey-Nagel, modelo Sílica Gel 60 / 70-270 mesh ASTM, especial para HPAs onde foi utilizada lã de vidro para a sua sustentação nas colunas. A sílica foi ativada em estufa a 120°C por 24h, seguindo as orientações da USEPA 3630C. Os HPAs utilizados para contaminar o solo foram naftaleno e fenantreno, todos fornecidos pela Sigma-Aldrich e grau de pureza acima de 95%. O peróxido de magnésio foi fornecido pela Sigma-Aldrich (48%).

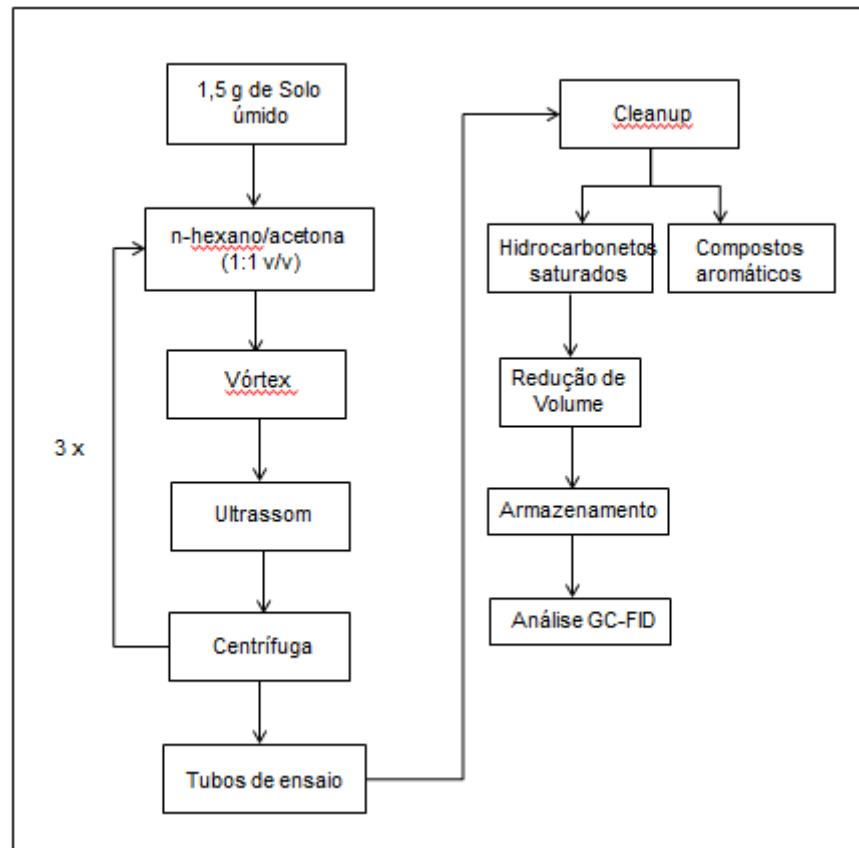
Para o processo de extração dos HPAs, foram utilizados Vórtex, Ultrassom e Centrífuga, e para a análise cromatográfica foi utilizado o GC-FID.

### 4.3.2 EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

Para realizar a extração dos hidrocarbonetos, foi utilizada a metodologia descrita por BANJOO, D. e NELSON, P. (2005), com quantidades menores de amostra, porém mantidas as proporções.

Inicialmente foram pesadas 7 amostras de aproximadamente 1,5 g de solo cada referentes aos experimentos citados anteriormente. Após a pesagem, foram realizadas 3 extrações em série conforme FIGURA (5). Para realizar as extrações, foram utilizados 3,0 mL de solução 1:1 n-Hexano e Acetona (v:v). Após a adição da solução solvente nos tubos de ensaio, as misturas foram homogeneizadas em Vortex. Sucessivamente, os tubos de ensaio foram colocados em um aparelho de banho ultrassônico com duração de 10 minutos pra cada extração. Após esta etapa, as amostras foram centrifugadas onde cada etapa havia a duração de 6 minutos com rotação de 3.000 rpm. Os três extratos obtidos de cada amostra foram combinados em tubos de ensaio devidamente etiquetados com o código referente a cada amostra, para posterior redução do volume com gás nitrogênio. Segundo USEPA 3550, é necessário que apenas o solvente não polar (n-Hexano) possua os contaminantes. Diante disto, foi adicionado cerca de 3 mL de n-Hexano com posterior redução com Nitrogênio para volatilizar toda a Acetona utilizada anteriormente.

FIGURA 5 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA ENSAIOS DE HPA



### 4.3.3 CLEANUP DAS AMOSTRAS

Após as extrações, foi realizado o procedimento de Cleanup das amostras. Devido as amostras de solo conterem diversos componentes orgânicos e inorgânicos, é indispensável a realização do processo de separação dos compostos de interesse para posterior análise cromatográfica dos HPAs. Isso ocorre devido à passagem das amostras por uma coluna de sílica ativada, a qual promove a separação dos hidrocarbonetos em 2 frações. Fração 1 contendo os hidrocarbonetos alifáticos e a Fração 2 contendo os compostos aromáticos que são o interesse desta pesquisa.

A metodologia utilizada segue os princípios descritos por Banjoo e conforme USEPA 3630. Para a separação, foram utilizadas como colunas pipetas de Pasteur preenchidas com sílica previamente ativada (24 horas em estufa a 120°C) e lâ de vidro como suporte. Cada coluna foi preenchida com 3 cm da coluna de sílica gel.

Depois de preenchidas, foi efetuado a pré-eluição com 5mL de n-hexano. Após a adição do solvente, a amostra dissolvida em 0,1 mL de n-hexano foi adicionada à coluna seguida dos seguintes solventes: 3 volumes de n-hexano, com o intuito de remover a fração dos hidrocarbonetos alifáticos e obter a fração 1 e em seguida foram adicionados 3 volumes de n-hexano:diclorometano (3:1) para remover a fração dos HPAs e obter a fração 2. Este último extrato coletado (fração 2) foi reduzido com nitrogênio até a sua secagem. Para a preparação dos *vials*, foram adicionados 200 µg de n-hexano em cada recipiente contendo a fração 2 e então, esta solução foi transferida através de pipetas de Pasteur para os inserts.

Com os vials já preparados e devidamente etiquetados, foi possível realizar a análise em cromatógrafo gasoso com detector por ionização de chama (GC-FID). Os vials contendo os HPAs foram acondicionados em ambiente protegidos de luz a uma temperatura de aproximadamente -18°C até o momento das análises cromatográficas.

#### **4.3.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS DO GC-FID**

As condições cromatográficas utilizadas nas análises dos HPAs e hidrocarbonetos alifáticos estão descritos na TABELA (6). Elas foram adaptadas do trabalho de Banjoo e Nelson (2005).

TABELA 6 – CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS UTILIZADAS NAS ANÁLISES DOS HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMATICOS.

|  |   |
|--|---|
| Informações do equipamento                 | Fabricante: Agilent<br>Modelo: GC-FID 7890A   |
| Injetor                                    | Modo: Splitless<br>Temperatura: 250°C<br>Pressão: 6,1545 psi<br>Volume de injeção: 1,0µL  |
| Coluna                                     | Modelo: Agilent HP5<br>Dimensões: 30m x 320µm x 0,25µm<br>Temperatura máximo: 320°C   |
| Fluxo de gás na coluna<br>(gás de arraste) | 1,32 mL/min de Nitrogênio   |
| Rampa de Temperatura                       | 1) Início 45°C por 1 min<br>2) Elevação da temperatura a 25°C/min até 160°C<br>3) Elevação da temperatura a 5°C/min até 270°C, permanecendo por 13 min<br><br>Tempo total de corrida: 40,6 minutos. |
| Fluxo de Gases no FID                      | 30 mL/min de Hidrogênio<br>300 mL/min de Ar<br>15 mL/min de Nitrogênio  |
| Detector                                   | Ionização de Chama (FID)<br>Temperatura: 300°C  |

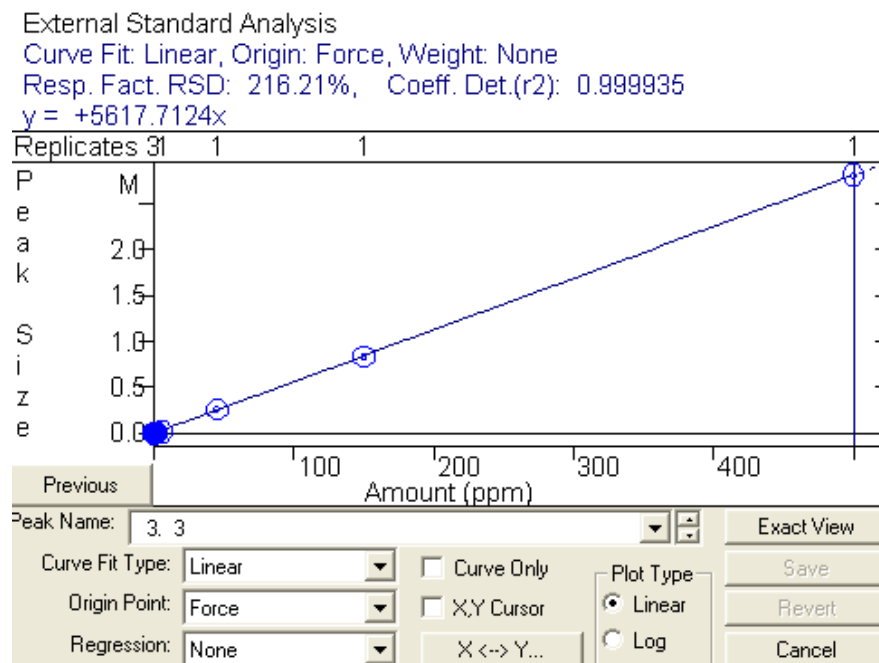


### 4.3.5 CALIBRAÇÃO E AJUSTE DO MÉTODO DE ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Antes de a análise ser efetuada, foi necessária a calibração e ajuste do método cromatográfico nas análises GC-FID. Para isso, utilizou-se 07 padrões com concentração de 1,0, 5,0, 20, 50, 100, 150 e 200 µg/mL do HPA a ser quantificado e com eles foram feitas as curvas de calibração.

A FIGURA (4) representa a curva de calibração para o fenantreno. O eixo da abcissa é referente à concentração encontrada com o resultado da análise dos padrões e o eixo da ordenada é a área calculada automaticamente através da integração do pico causado no tempo de retenção 12.567. O tempo de retenção é uma característica considerada bastante importante para a análise cromatográfica no GC-FID. Este elemento apresenta um tempo de saída entre dois compostos diferentes.

FIGURA 6 – CURVA DE CALIBRAÇÃO NO GC-FID REFERENTE AO PADRÃO DO FENANTRENO

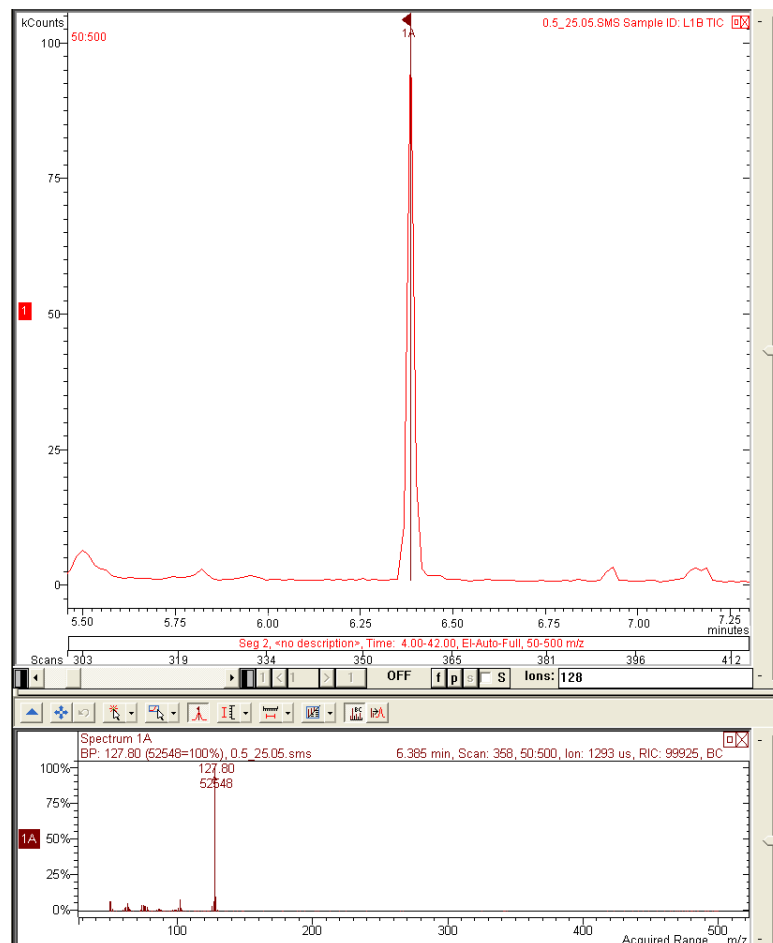


### 4.3.6 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE NAFTALENO

Por não haver o padrão de naftaleno disponível, foi necessário realizar uma análise através da integração da curva gerada pelo GC-FID referente ao pico de naftaleno em cada amostra para determinar a concentração. A comparação foi feita de acordo com a redução da área das curvas, onde foi medida a área do primeiro dia e foi calculada a proporção de redução de área referente aos dias posteriores conforme a EQUAÇÃO (5)

$$C_{\text{naftaleno}}(n) = \frac{\text{Área dia 1}}{\text{Área dia } n} * 100 \quad (5)$$

FIGURA 7 – CURVA DO NAFTALENO NO GC-FID REFERENTE AO DIA 25/05 DA AMOSTRA DE 0.5% DE MgO<sub>2</sub>.



#### **4.3.7 TESTE DE EXTRAÇÃO DE HPAs EM SOLO**

Foram realizados 35 testes de extração utilizando amostras de aproximadamente 1,5g de solo úmido contaminado com 2g de naftaleno e 2g de fenantreno. O solo apresentou a concentração inicial de 2000 ppm para cada HPA. O esperado na análise cromatográfica era que cada HPA apresentasse concentração final do primeiro dia de análise de 2000 ppm utilizando um volume de solvente final no frasco de análise (Vial) de 200 µL.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

#### 5.1.1. pH E PERCENTUAL DE UMIDADE

Para a avaliação do pH e da umidade inicial do solo, foram utilizados os métodos descritos anteriormente. Os resultados estão apresentados nas TABELAS (7) e (8).

TABELA 7 – RESULTADOS DE UMIDADE INICIAL

| <b>Massa Becker [g]</b> | <b>Massa de Solo úmido [g]</b> | <b>Massa total depois da secagem [g]</b> | <b>Percentual de umidade [%m/m]</b> |
|-------------------------|--------------------------------|--|-------------------------------------|
| 17,6579                 | 5,1146                         | 21,1971                                  | 30,80                               |
| 18,6871                 | 5,0178                         | 22,285                                   | 29,86                               |
| <b>Média</b>            |                                |  | <b>30,33</b>                        |

Conforme já mencionado previamente, a presença de água no solo é essencial para que haja um ambiente favorável para a proliferação e desenvolvimento de bactérias, tendo em vista que com o desenvolvimento de bactérias é possível que exista a degradação do contaminante. O valor da umidade no solo torna-se ainda mais importante quando se utiliza a técnica de remediação através do peróxido de magnésio, tendo em vista que a liberação de oxigênio através do peróxido apenas acontece em presença da água (TABOR, 2014). Para SILVA et. al. (2007), a faixa de umidade considerada ideal para ocorrer a atividade microbiana é de 12 a 30% em peso, portanto pode-se considerar que o valor médio de umidade estava próximo do máximo recomendado. Porém, para este experimento, este limite superior é indispensável para o sucesso dos resultados, tendo em vista que o peróxido de magnésio reage diretamente com a água para a liberação de oxigênio.

TABELA 8 – RESULTADOS DE pH INICIAL

| <b>Amostra</b>        | <b>pH</b> |
|-----------------------|-----------|
| Esterelizado          | 6         |
| Branco                | 6         |
| 0.5% MgO <sub>2</sub> | 7         |
| 1.0% MgO <sub>2</sub> | 7         |
| 1.5% MgO <sub>2</sub> | 7         |
| 2.0% MgO <sub>2</sub> | 8         |
| 5.0% MgO <sub>2</sub> | 8         |

Segundo VIDALI (2001), para que os microrganismos tenham atividade máxima, o pH do solo deve estar na faixa de 6,5 e 8,5 onde o valor considerado ideal deve ser mantido próximo da neutralidade (7,0). Ao fazer os testes, observou-se uma variação de pH de  $7,0 \pm 1,0$ , onde os menores valores foram encontrados para os solos sem adição de peróxido de magnésio e os maiores valores foram encontrados nas amostras com a maior concentração do peróxido. Isto já era esperado, pois devido ao seu caráter básico, o peróxido de magnésio tende a aumentar o valor do pH do sistema.

### 5.1.2. TEMPERATURA

A tabela a seguir se refere às temperaturas atingidas pelo solo nos dias das coletas das amostras.

TABELA 9 – TEMPERATURAS NOS DIAS DA COLETA DO SOLO

| <b>Temperatura</b><br><b>Dia</b> | <b>Esterelizado</b><br><b>[°C]</b> | <b>Branco</b><br><b>[°C]</b> | <b>0.5% MgO<sub>2</sub></b><br><b>[°C]</b> | <b>1.0% MgO<sub>2</sub></b><br><b>[°C]</b> | <b>1.5% MgO<sub>2</sub></b><br><b>[°C]</b> | <b>2.0% MgO<sub>2</sub></b><br><b>[°C]</b> | <b>5.0% MgO<sub>2</sub></b><br><b>[°C]</b> | <b>Média</b><br><b>[°C]</b> |
|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--|--|--|--|--|-----------------------------|
| 24                               | 31,5                               | 31,4                         | 31,5                                       | 31,3                                       | 31,5                                       | 31,6                                       | 31,5                                       | <b>31,5</b>                 |
| 25                               | 28,8                               | 28,7                         | 28,7                                       | 28,7                                       | 28,8                                       | 28,7                                       | 28,7                                       | <b>28,7</b>                 |
| 26                               | 28,5                               | 28,5                         | 28,5                                       | 28,4                                       | 28,6                                       | 28,5                                       | 28,5                                       | <b>28,4</b>                 |
| 28                               | 28,7                               | 28,5                         | 28,5                                       | 28,6                                       | 28,5                                       | 28,5                                       | 28,6                                       | <b>28,6</b>                 |
| 31                               | 28,3                               | 28,2                         | 28,3                                       | 28,1                                       | 28,2                                       | 28,2                                       | 28,2                                       | <b>28,2</b>                 |

Segundo TATE (1995), a faixa de temperatura ideal do solo para a biodegradação é entre 25 e 30°C. Pode-se verificar que apenas no primeiro dia a temperatura encontrou-se acima da faixa considerada ótima. Porém, a temperatura não pode ser controlada, e por ser um aumento de apenas 1,5°C da temperatura ótima pode-se considerar todos os valores como válidos para o estudo.

### 5.1.3. DEGRADAÇÃO DOS HPAs

Os resultados da diminuição da concentração de fenantreno e naftaleno no solo em função do tempo referentes aos experimentos Branco, Esterilizado, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 5.0% estão apresentados nas FIGURAS 8 a 14. As FIGURAS 15 e 16 apresentam os resultados unificados dos experimentos referentes ao fenantreno e naftaleno, respectivamente. As TABELAS 10 a 23, presentes no APÊNDICE 1, apresentam os dados obtidos através do GC-FID.

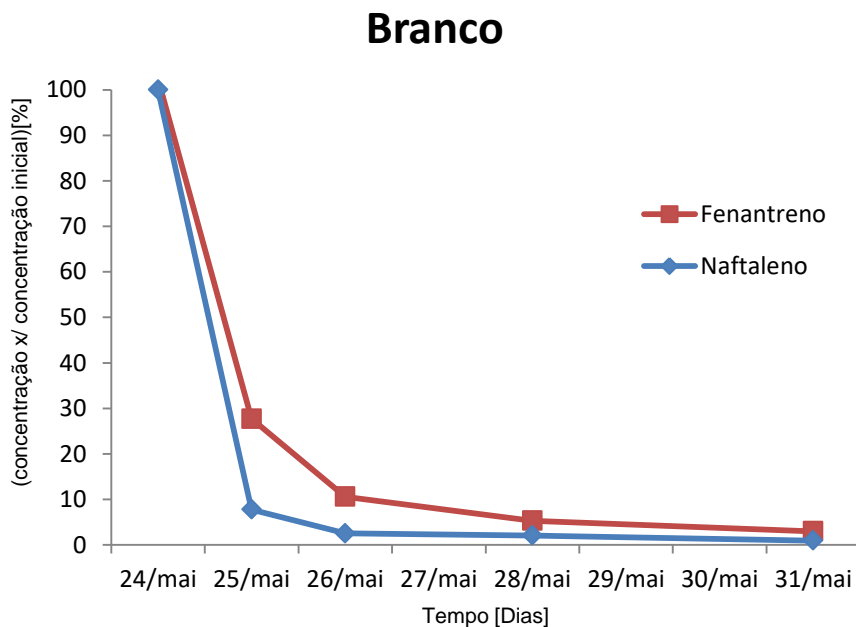


FIGURA 8 – RESULTADO DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO BRANCO EM FUNÇÃO DO TEMPO

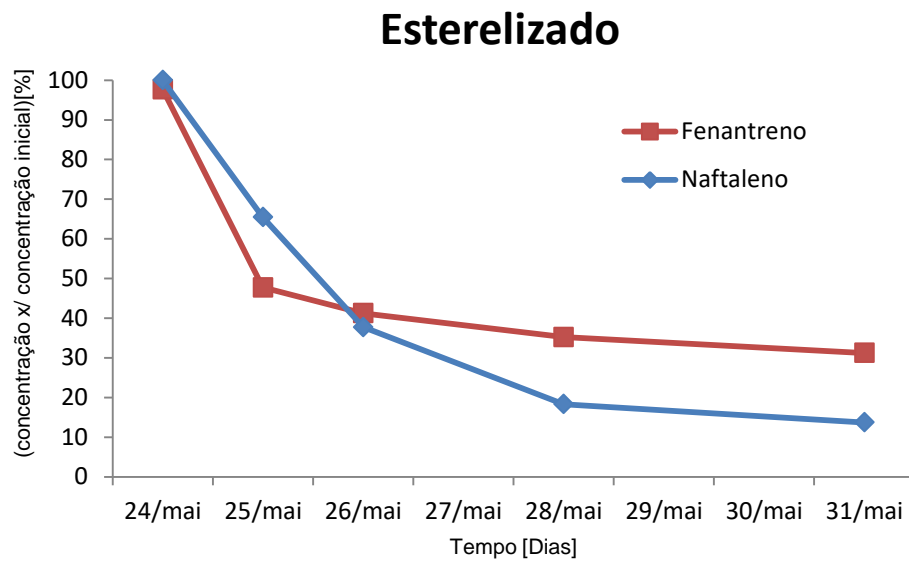


FIGURA 9 – RESULTADO DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO ESTERELIZADO EM FUNÇÃO DO TEMPO

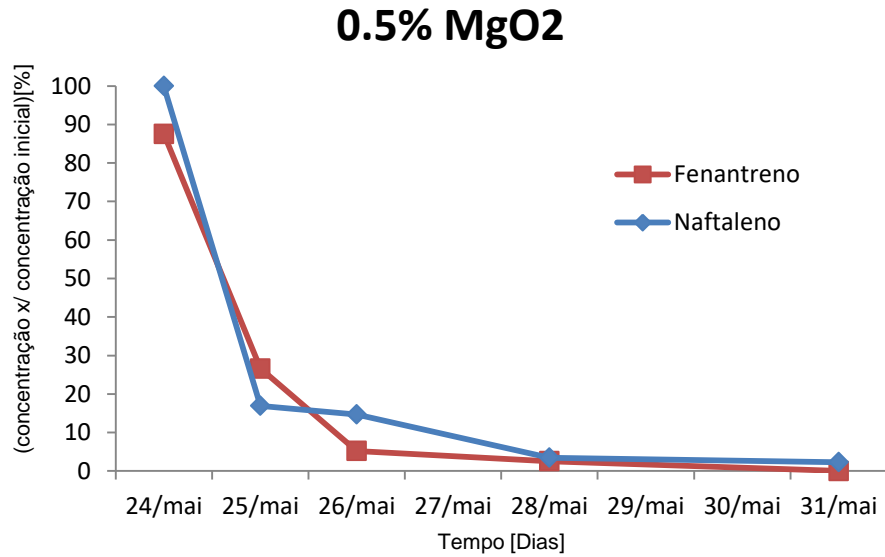


FIGURA 10 – RESULTADO DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO COM ADIÇÃO DE 0.5% DE MgO<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO

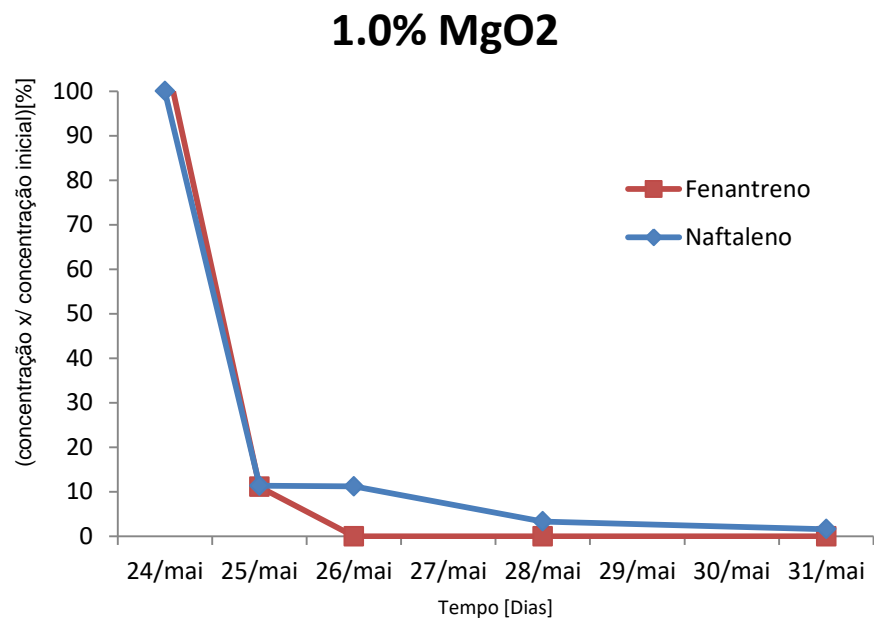


FIGURA 11 – RESULTADO DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO COM ADIÇÃO DE 1.0% DE MgO<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO

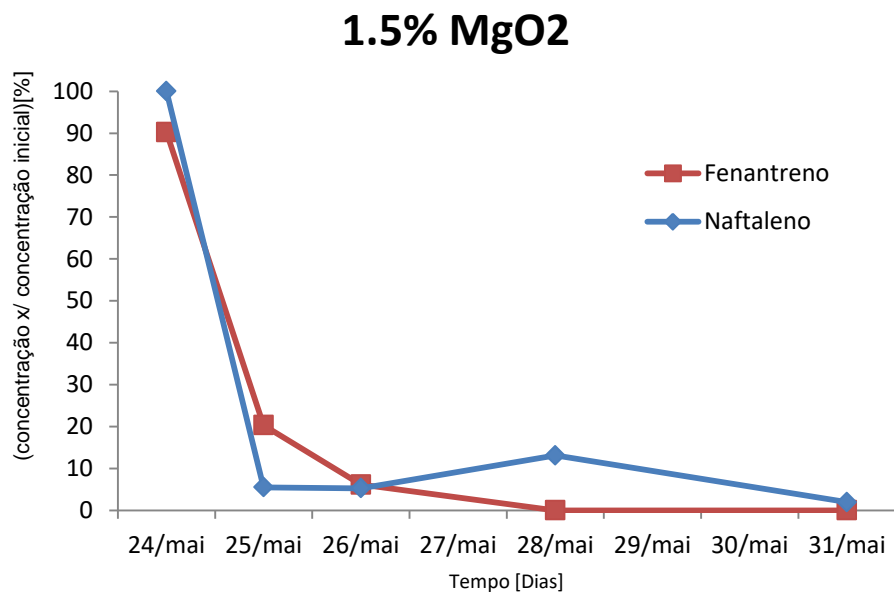


FIGURA 12 – RESULTADOS DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO COM ADIÇÃO DE 1.5% DE MgO<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO



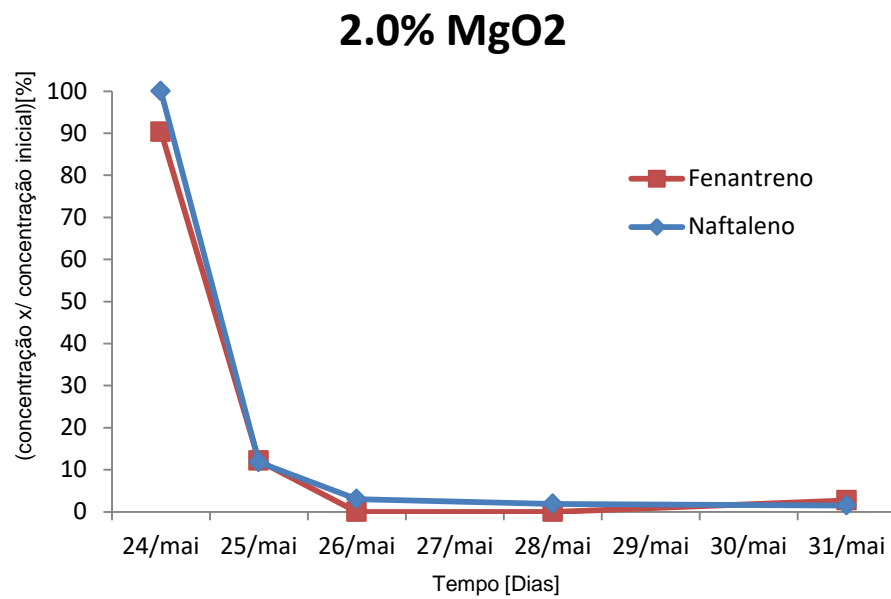


FIGURA 13 – RESULTADOS DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO COM ADIÇÃO DE 2.0% DE MgO<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO

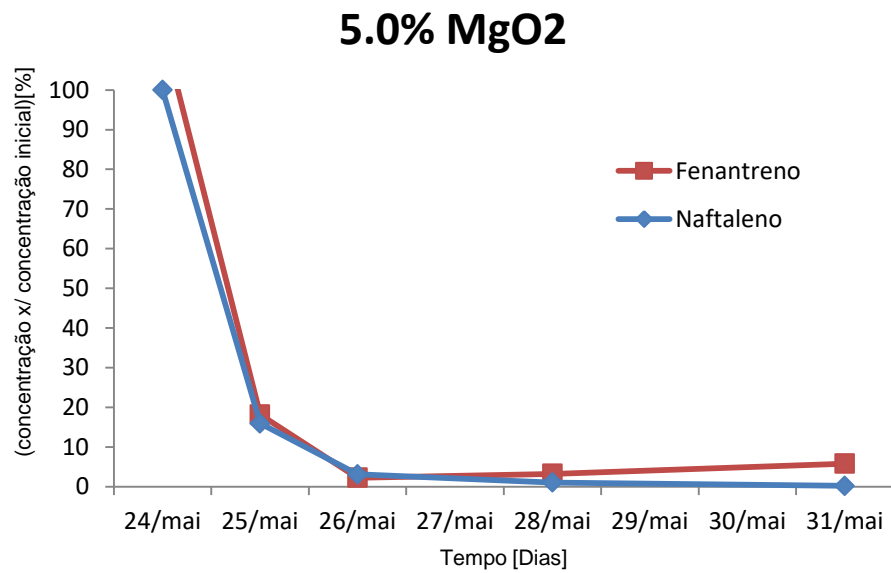


FIGURA 14 – RESULTADOS DE DECAIMENTO NO EXPERIMENTO COM ADIÇÃO DE 5.0% DE MgO<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO

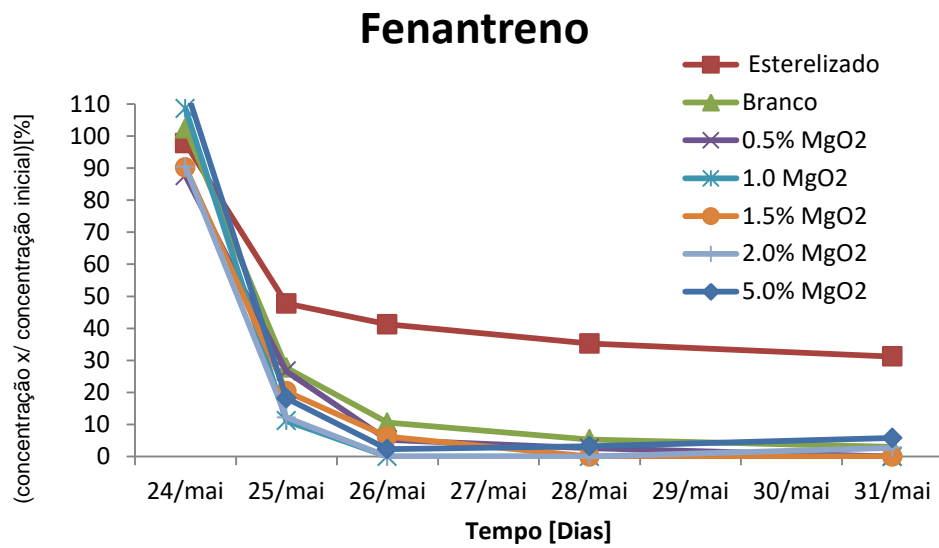


FIGURA 15 – RESULTADO UNIFICADO DE DECAIMENTO DE FENANTRENO DE TODAS AS AMOSTRAS

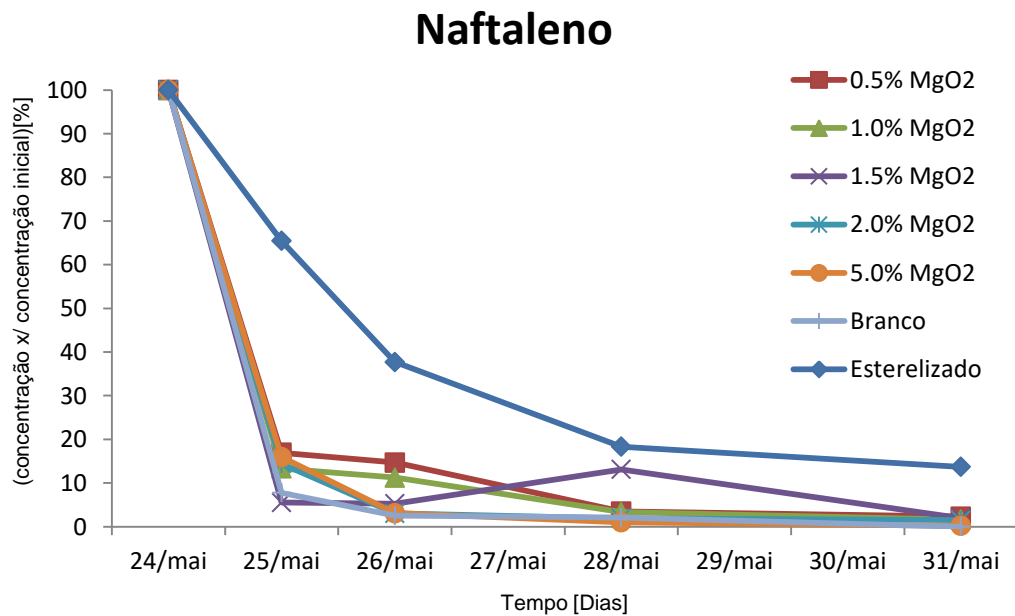


FIGURA 16 – RESULTADO UNIFICADO DE DECAIMENTO DE NAFTALENO DE TODAS AS AMOSTRAS

Analisando-se os resultados obtidos foi observada a diminuição na concentração de Fenantreno e Naftaleno em todos os ensaios com adição de peróxido de magnésio, branco e esterilizado. Porém, é possível observar que não houve uma diferença significativa entre as doses de peróxido com o experimento branco.

JOHNSEN et. al. (2005) ressaltou que compostos com baixo peso molecular, como por exemplo, o fenantreno e o naftaleno, possuem alto teor de dissolução na água, o que faz com que estes contaminantes estejam mais disponíveis aos microrganismos e, assim, sua taxa de degradação é elevada. Por outro lado, a volatilidade destes compostos diminui com o aumento do peso molecular e, conseqüentemente, HPAs de pesos moleculares baixos possuem maior pressão de vapor e são mais voláteis que os de alto peso molecular.

Pode-se observar que houve um decaimento significativo da concentração de HPAs nas amostras esterilizadas. Isto demonstra que as perdas por volatilização dos compostos estudados são bastante acentuadas, tendo em vista que os principais agentes responsáveis pela degradação foram eliminados no processo de esterilização. Como não há uma fonte de oxigênio no solo para ocorrer a oxidação dos compostos, pode-se considerar que este decaimento é causado pela alta pressão de vapor dos contaminantes (mostrado anteriormente na TABELA 2) em conjunto com a alta temperatura do solo (aproximadamente 30°C), desta maneira eles são transportados mais facilmente, pois tendem a ter uma baixa adsorção no solo. Isto pode ser observado na FIGURA 7, onde o decaimento do naftaleno (o qual possui maior pressão de vapor) na amostra esterilizada foi significativamente maior do que o do fenantreno.

Ao comparar o decaimento dos dois HPAs, pode-se observar que o naftaleno apresentou um decaimento levemente maior comparado com o fenantreno. Isto ocorreu, pois o naftaleno é mais solúvel na água e apresenta as propriedades de grande volatilidade e maior pressão de vapor entre os HPAs considerados na TABELA 2. Conforme discutido por CERNIGLIA (1993) e JOHNSEN et. al. (2004), a biodisponibilidade é altamente dependente da solubilidade do composto em água. Como o naftaleno possui uma alta solubilidade, era esperado que este composto também apresentasse a maior degradação. Devido

a sua estrutura carbônica mais simples, este elemento é mais susceptível à biodegradação (CETESB, 2014). Isto justifica o fato do naftaleno ser o composto que apresentou a curva de maior decaimento.

Devido ao fato de o solo não estar 100% homogeneizado e de poder haver erros de concentração, alguns pontos do gráfico encontraram-se fora do padrão, porém, as curvas de decaimento dos HPAs mantiveram-se sempre a mesma tendência.

## 6. CONCLUSÃO

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

Observou-se que a adição de peróxido de magnésio em solo contaminado com HPAs de baixo peso molecular não é um método indicado, pois estes compostos possuem uma altíssima taxa de biodegradação e um grande poder de volatilização, o que sobrepôs a ação do peróxido.

Para verificar a real eficácia da utilização do peróxido de magnésio em tratamentos de solo contaminado por HPAs através de biopilhas, deve-se realizar um estudo bastante aprofundado e diversos ensaios experimentais. Para isto, foi concluído que é interessante utilizar além dos compostos com baixo peso molecular (utilizados neste estudo), também considerar os HPAs com alto peso molecular. Ao utilizar os compostos com mais anéis aromáticos, a relação das perdas através da volatilização é bastante reduzida. Segundo CERNIGLIA (1993), geralmente os HPAs de dois a três anéis benzênicos apresentam tempos de meia-vida na ordem de dias, comparados a meses a anos para HPAs e alto peso molecular, portanto poderia ser verificado o real efeito do peróxido de magnésio na biodegradação de HPAs no solo.

Outra análise interessante para o estudo seria a medição da quantidade de oxigênio presente no solo. Com esta análise, seria possível verificar se houve liberação de oxigênio através da reação do peróxido de magnésio com a água conforme a EQUAÇÃO (1).

## REFERÊNCIAS

- AELION, C.M. & BRADLEY, P.M. **Aerobic biodegradation potential of subsurface microorganisms from a jet fuel-contaminated aquifer.** Appl. Environ. Microbiol., 57:57-63, 1991.
- ATLAS, R. M.; BARTHA, R. (1981) **Microbial Ecology. Fundamentals and Applications.** Addison - Wesley, Reading, Mass.
- BALBA, M. T.; AL-AWADHI, N.; AL-DAHER, R. **Bioremediation of oilcontaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation.** J. Microbiol. Methods, Amsterdam, v.32, p.155-164, 1998.
- BENTO, F.M.; CAMARGO, F.A.O.; OKEKE, B. &FRANKENBERGER-JÚNIOR,W.T. **Bioremediation of soil contaminated by diesel oil.** Braz. J. Microbiol., 34: 65-68, 2003.
- BITTAR, P. R. (2002). **A biorremediação através do uso de biopilhas.** Disponível em: [http://www.crq4.org.br/informativomat\\_726](http://www.crq4.org.br/informativomat_726) - Acesso em 07 de Nov. 2015.
- CARREIRA, R. S., Ribeiro, P. V., Silva, C. E. M. (2009) **Hidrocarbonetos e Esteróis como Indicadores de Fontes e Destino de Materia Orgânica em Sedimentos da Bahia de Sepetiba,** Rio de Janeiro; Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1805-1811.
- CASARINI, D. Padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996, Campinas. **Anais....**Campinas: Embrapa, 1996. p.21-38.
- [CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório da produção anual de óleo e gás.** Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES/PDEAB/TAP,2001.
- CHANG, Y. J.; CHANG, Y. T.; CHEN, H. I. **The use of magnesium peroxide for the inhibition of sulfate-reducing bacteria under anoxic conditions.** Journal Ind. Microbiol. Biotechnol. v35, p. 1481–1491, 2008.
- [CONCAWE] EUROPEAN OIL COMPANIES ORGANIZATION FOR ENVIRONMENTAL AND HEALTH PROTECTION. **Environmental classification of petroleum substances: summary data and rationale.** Brussels, 2001. Report n. 01/54.
- CUTRIGHT, T. J. LEE, S. (1994) **In Situ Soil Remediation: Bacteria or Fungi?** Department of Chemical Engineering, University of Akron. Akron - Ohio - USA. s/v. p. 413-419.
- DOBSON, A.L., WILSON, H.A. (1964) **Respiration studies on soil treated with some hydrocarbons.** Proceedings Soil Science America. Vol. 28, p.536-539.

DOYLE, J. **Crude awakening**: the oil mess in America. Washington: Friends of the Earth, 194. In: AGENCY OF TOXIC SUBSTANCE DISEASE REGISTRY. Total Petroleum hydrocarbons. 1999. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>>. Acesso em: 20 nov. 2015.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA (EUA). **Ex-situ bioremediation technology for treatment of dinoseb - contaminated soils** – innovative technology evaluation report. EPA/540/R-94/508, September. 1994.

Estados Unidos da América. US Environmental Protection Agency. **USEPA 3630C Silica Gel Cleanup**. Revisão 3, dezembro, 1996.

Estados Unidos da América. **US Environmental Protection Agency**. USEPA 3550C Ultrasonic extraction. Revisão 3, Fevereiro, 2007.

FERRARI, M.D. Biodegradación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y su aplicación em la biorremediación de suelos y lodos contaminados. **Revista Argentina de Microbiología**, n. 28, p. 83-98, 1996.

HAIMANN, R. A. (1995) **Fungal Technologies for the Treatment of Hazardous Waste**. **Environmental Progress**, Santa Ana - Califórnia, Vol. 14, n. 3, p.201-203.

**HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK – HSDB**. (1999). Disponível em <http://sis.nlm.nih.gov>. Maryland, USA. Acessado em 17/10/2016.

HUTCHINSON, S.L.; SCHWAB, A.P. & BANKS, M.K. **Biodegradation of petroleum hydrocarbons in the rhizosphere**. In: McCUTCHEON, S.C. & SCHNOOR, J.L., ed. **Phytoremediation - Transformation and control of contaminants**. Hoboken, New Jersey, John Wiley, 2003. p.355-386.

JACQUES R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO; F. A. O. (2007). **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos**. *Ciência Rural*, V. 37, N. 4, pp. 1192-1201.

KOENIGSBERG, S.; FARONE, W. A. **Use of metallic peroxides in bioremediation Unites States Parent**. Patent number 5,264,018, 1993.

LATIMER, J.S. & ZHENG, J. 2003. **The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment**. In: PAHs: An ecotoxicological perspective. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-56024-3. Pp 9-33 389.

MORGAN, R. & WATKINSON, R.J. **Hydrocarbon degradation in soils and methods for soil treatment**. *CRC Crit. Rev. Biotechnol.*, 8:305-333, 1989.

NETTO, A.D.P.et al. **Evaluation of human contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) and their nitrated derivatives (NHPAS)**: a review of methodology. *Química Nova*, São Paulo, v.23, n.6, p.765-773, 2000.

ODU, C.T.I. (1972) **Microbiology of soils contaminated with petroleum hydrocarbons**. I. Extent of contamination and some soil and microbial properties after contamination. J. Inst. Petrol. Vol. 58, p.201-208.

OLIVEIRA, F. J. S. **Biorremediação de solo arenoso contaminado por óleo cru**. 2001. 101f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

[OPS] ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. Hidrocarburos aromáticos y salud: el estado del arte. In: MENDES, R. **Salud ocupacional en la industria del petróleo**. Bogotá, 1996.

OUDOT, J.; MERLIN, F.X.; PINVIDIC, P. Weathering rates of oil components in a bioremediation experiments in estuarine sediments. **Marine Environ. Res.**, v.45, n.2, p.113-125, 1998.

PEDROZO, M.F.M.; BARBOSA E.M.; CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; LINHARES, M.M. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo**. Série: Cadernos de Referência Ambiental v.12. Salvador, 2002.

ROSATO, Y.B. Biodegradação do petróleo. In: MELO, I. D.; AZEVEDO, J. L. **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA/CNOMA, 1997. p.308-334.

SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., AND IMBODEN, D.M., 1993, **Environmental Organic Chemistry**. New York, John Wiley and Sons.

SEABRA, P.N. (2001) **Uso da biorremediação em áreas impactadas pela indústria de petróleo**. Rio de Janeiro, CENPES.

SOUZA, K. A, CAMMAROTA, M. C. E SÉRVULO, E. F. C. **Efeito da aplicação de nitrato na redução biogênica de sulfeto sob diferentes concentrações iniciais de bactérias redutoras de nitrato e sulfato**. Quim. Nova, Vol. 33, No. 2, 273-278, 2010.

STEWART, B.A., WEBBER, L.R. (1976) **Consideration of soils for accepting wastes**. In: Land application of wastes materials (ed.: Soil Conservation of Society of America). Ankeny, Iowa.

TABOR, G. P., **Estratégias para utilização de peróxido de magnésio na remediação de solo contaminado por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental) Departamento de pós graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

TATE III, Robert L. et al. **Soil microbiology**. John Wiley and Sons, 1995.

THOMAS, JOSÉ EDUARDO (2001), **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro. Editora Interciência.



TONINI, R. M. C. W.; REZENDE, C. E.; GRAVITOL, A. D. **Degradação e biorremediação de compostos do petróleo por bactérias**: revisão. *Oecologia Australis*. 14(4): 1027-1035, 2010.

USBERCO, J. & SALVADOR, E. **Química**. São Paulo : Editora Saraiva, 2002. p. 114-117.

VIDALI, M. **Bioremediation**. An overview. *Pure Appl. Chem.*, 73:1163-1172, 2001.

VON FAHNESTOCK, F.M., WICKRAMANAYAKE, G.B., KRATZKE, R.J., MAJOR, W.R., 1998, **Biopile Design, Operation and Maintenance Handbook for Treating Hydrocarbon-Contaminated Soils**. Columbus, Battelle Press.

WALAWSKA, B.; GLUZIŃSKA, J.; MIKSCH, K.; TUREK-SZYTOW, J. Solid inorganic peroxy compounds in environmental protection. **Polish Journal of Chemical Technology**. V9, n.3, p.68-72, 2007.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **International Programme on Chemical Safety – IPCS**. Selected petroleum products. Geneva, 1982 (Environmental Health Criteria, v.20).

**APÊNDICE 1 – RESULTADO DO GC-FID PARA OS ENSAIOS DE FENANTRENO  
E NAFTALENO**

TABELA 10 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA ESTERELIZADA

| <b>Fenantreno- Esterelizado</b> |                          |  |
|---------------------------------|--------------------------|--|
| <b>Dia</b>                      | <b>Quantidade em ppm</b> | <b>Concentração x / concentração inicial [%]</b> |
| 24/mai                          | 1954,20                  | 97,71  |
| 25/mai                          | 954,30                   | 47,72  |
| 26/mai                          | 824,70                   | 41,24  |
| 28/mai                          | 704,60                   | 35,23  |
| 31/mai                          | 624,30                   | 31,22  |

TABELA 11 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA BRANCO

| <b>Fenantreno- Branco</b> |                          |  |
|---------------------------|--------------------------|--|
| <b>Dia</b>                | <b>Quantidade em ppm</b> | <b>Concentração x / concentração inicial [%]</b> |
| 24/mai                    | 2.046,90                 | 102,35   |
| 25/mai                    | 554,20                   | 27,71  |
| 26/mai                    | 211,30                   | 10,57  |
| 28/mai                    | 106,30                   | 5,32   |
| 31/mai                    | 59,90                    | 3,00   |

TABELA 12 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 0.5% MgO2

| <b>Fenantreno- 0.5% MgO2</b> |                          |  |
|------------------------------|--------------------------|--|
| <b>Dia</b>                   | <b>Quantidade em ppm</b> | <b>Concentração x / concentração inicial [%]</b> |
| 24/mai                       | 1751,00                  | 87,55  |
| 25/mai                       | 532,30                   | 26,62  |
| 26/mai                       | 104,10                   | 5,21   |
| 28/mai                       | 51,30                    | 2,57   |
| 31/mai                       | 0,21                     | 0,01   |

TABELA 13 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 1.0% MgO2

| <b>Fenantreno- 1.0% MgO2</b> |                          |  |
|------------------------------|--------------------------|--|
| <b>Dia</b>                   | <b>Quantidade em ppm</b> | <b>Concentração x / concentração inicial [%]</b> |
| 24/mai                       | 2170,00                  | 108,50   |
| 25/mai                       | 222,30                   | 11,12  |
| 26/mai                       | 0,06                     | 0,00   |
| 28/mai                       | 0,00                     | 0,00   |
| 31/mai                       | 0,00                     | 0,00   |

TABELA 14 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 1.5% MgO2

| <b>Fenantreno- 1.5% MgO2</b> |                          |  |
|------------------------------|--------------------------|--|
| <b>Dia</b>                   | <b>Quantidade em ppm</b> | <b>Concentração x / concentração inicial [%]</b> |
| 24/mai                       | 1804,00                  | 90,20  |
| 25/mai                       | 406,80                   | 20,34  |
| 26/mai                       | 123,40                   | 6,17   |
| 28/mai                       | 0,00                     | 0,00   |
| 31/mai                       | 0,00                     | 0,00   |

TABELA 15 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 2.0% MgO2

| <b>Fenantreno- 2.0% MgO2</b> |                          |  |
|------------------------------|--------------------------|--|
| <b>Dia</b>                   | <b>Quantidade em ppm</b> | <b>Concentração x / concentração inicial [%]</b> |
| 24/mai                       | 1.807,00                 | 90,35  |
| 25/mai                       | 243,64                   | 12,18  |
| 26/mai                       | 0,04                     | 0,00   |
| 28/mai                       | 0,00                     | 0,00   |
| 31/mai                       | 54,60                    | 2,73   |

TABELA 16 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 5.0% MgO2

| <b>Fenantreno- 5.0% MgO2</b> |                          |  |
|------------------------------|--------------------------|--|
| <b>Dia</b>                   | <b>Quantidade em ppm</b> | <b>Concentração x / concentração inicial [%]</b> |
| 24/mai                       | 2.305,00                 | 115,25   |
| 25/mai                       | 363,20                   | 18,16  |
| 26/mai                       | 45,36                    | 2,27   |
| 28/mai                       | 64,30                    | 3,22   |
| 31/mai                       | 115,80                   | 5,79   |

TABELA 17 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA ESTERELIZADA

| <b>Naftaleno- Esterelizado</b> |             |                                 |
|--------------------------------|-------------|---------------------------------|
| <b>Dia</b>                     | <b>Área</b> | <b>Proporcional da área [%]</b> |
| 24/mai                         | 310448      | 100                             |
| 25/mai                         | 203181      | 65,45                           |
| 26/mai                         | 117045      | 37,70                           |
| 28/mai                         | 56834       | 18,31                           |
| 31/mai                         | 42543       | 13,70                           |

TABELA 18 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA BRANCO

| <b>Naftaleno- Branco</b> |             |                                 |
|--------------------------|-------------|---------------------------------|
| <b>Dia</b>               | <b>Área</b> | <b>Proporcional da área [%]</b> |
| 24/mai                   | 280448      | 100                             |
| 25/mai                   | 21810       | 7,78                            |
| 26/mai                   | 7045        | 2,51                            |
| 28/mai                   | 5834        | 2,08                            |
| 31/mai                   | 2654        | 0,95                            |

TABELA 19 – RESULTADO GC-FID. FENANTRENO AMOSTRA 0.5% MgO2

| <b>Naftaleno- 0.5% MgO2</b> |             |                                 |
|-----------------------------|-------------|---------------------------------|
| <b>Dia</b>                  | <b>Área</b> | <b>Proporcional da área [%]</b> |
| 24/mai                      | 322727      | 100                             |
| 25/mai                      | 54574       | 16,91                           |
| 26/mai                      | 47396       | 14,69                           |
| 28/mai                      | 11202       | 3,47                            |
| 31/mai                      | 7472        | 2,32                            |

TABELA 20 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA 1.0% MgO2

| <b>Naftaleno- 1.0% MgO2</b> |             |                                 |
|-----------------------------|-------------|---------------------------------|
| <b>Dia</b>                  | <b>Área</b> | <b>Proporcional da área [%]</b> |
| 24/mai                      | 354809      | 100                             |
| 25/mai                      | 40277       | 11,35                           |
| 26/mai                      | 39831       | 11,23                           |
| 28/mai                      | 11786       | 3,32                            |
| 31/mai                      | 5741        | 1,62                            |

TABELA 21 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA 1.5% MgO2

| <b>Naftaleno- 1.5% MgO2</b> |             |                                 |
|-----------------------------|-------------|---------------------------------|
| <b>Dia</b>                  | <b>Área</b> | <b>Proporcional da área [%]</b> |
| 24/mai                      | 296004      | 100                             |
| 25/mai                      | 16335       | 5,52                            |
| 26/mai                      | 15575       | 5,26                            |
| 28/mai                      | 38853       | 13,13                           |
| 31/mai                      | 5764        | 1,95                            |

TABELA 22 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA 2.0% MgO2

| <b>Naftaleno- 2.0% MgO2</b> |             |                                 |
|-----------------------------|-------------|---------------------------------|
| <b>Dia</b>                  | <b>Área</b> | <b>Proporcional da área [%]</b> |
| 24/mai                      | 301600      | 100                             |
| 25/mai                      | 35494       | 11,77                           |
| 26/mai                      | 9104        | 3,02                            |
| 28/mai                      | 5688        | 1,89                            |
| 31/mai                      | 4512        | 1,50                            |

TABELA 23 – RESULTADO GC-FID. NAFTALENO AMOSTRA 5.0% MgO2

| <b>Naftaleno- 5.0% MgO2</b> |             |                                 |
|-----------------------------|-------------|---------------------------------|
| <b>Dia</b>                  | <b>Área</b> | <b>Proporcional da área [%]</b> |
| 24/mai                      | 288078      | 100                             |
| 25/mai                      | 45874       | 15,92                           |
| 26/mai                      | 8970        | 3,11                            |
| 28/mai                      | 2970        | 1,03                            |
| 31/mai                      | 552         | 0,19                            |