

Biorremediação de Aquífero Contaminado Com Fenol Utilizando Bioestimulação Aeróbia

Marcio Luis Busi da Silva; Marcio Roberto Schneider; Marcos Felipe Wendt;
José Carlos Silveira de Oliveira

Resumo

Fenol é um composto de elevada toxicidade utilizado em vários processos industriais e frequentemente encontrado em áreas contaminadas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da bioestimulação aeróbia na remoção do fenol presente na água subterrânea de uma antiga indústria de baquelite. A concentração do fenol na água subterrânea foi reduzida em até 99% da concentração inicial em apenas 5 meses após o início da biorremediação. As concentrações de fenol foram reduzidas de 1.000 mg/L para valores inferiores a 4 mg/L (meta de remediação com base na avaliação de risco do local). O teste estatístico de Mann-Kendall confirmou a redução na massa do fenol com níveis de confiança superior a 80%. Os resultados indicam que a bioestimulação aeróbia é uma técnica eficaz e de baixo custo-benefício para remediação de fenol desde que as características hidrogeológicas do aquífero e os parâmetros físico-químico-biológicos da água subterrânea sejam apropriados.

Palavras-chave: Bioestimulação aeróbia, biorremediação, fenol.

Abstract

Phenol is an industrially important compound which has a wide range of applications. It is also one of the most toxic pollutants found in waste waters and groundwater. The objective of this work was to investigate whether aerobic biostimulation could efficiently remove phenol from a contaminated aquifer located at an inactive industry plant. Results demonstrated that the total concentration of phenol was reduced (> 99%) after 5 months of biostimulation. Phenol (1,000 mg/L) was reduced to concentrations below the maximum allowed levels (< 4 mg/L). Mann-Kendall statistical test estimated phenol removal at >80% confidence level. Overall aerobic biostimulation seems to be a cost-effective and practical approach to remediate phenol in contaminated groundwater. However, for the

success of biostimulation it is important to consider on a specific case-by-case scenario the groundwater hydrogeology and its physical-chemical-biological characteristics.

Key-words: Aerobic biostimulation, bioremediation, phenol.

1 - INTRODUÇÃO

O fenol e demais compostos fenólicos são reconhecidos como uma das principais causas de contaminação do solo e águas subterrâneas em áreas industrializadas, estando presente em um terço das áreas contaminadas nos Estados Unidos da América [1]. Resíduos de refinarias de petróleo, indústrias cerâmicas, fábricas de resinas e plásticos, dentre outras, têm sido reportados como fontes potenciais da contaminação. Considerando os efeitos toxicológicos do fenol, sua concentração na água subterrânea é limitada em 0,14 mg/L e 5, 10 e 15 mg/kg em solos de áreas agrícolas, residenciais e industriais, respectivamente [2].

Existem diversos tipos de tecnologias que são empregadas na remediação de solo e água subterrânea contaminados com o fenol, dependendo das especificidades da área contaminada definidas no modelo conceitual do problema. Estas tecnologias têm como objetivo remover, imobilizar ou remover (destruir ou transformar) os contaminantes utilizando processos físico-químicos ou biológicos. Em relação ao local de aplicação, existem basicamente duas formas de remediação: a remediação *in situ* (no próprio local) e a remediação *ex situ* (fora do local). No caso da remediação do solo *in situ*, as tecnologias mais amplamente utilizadas incluem: a extração de vapores do solo, lavagem do solo, estabilização/ solidificação, vitrificação, remediação eletrocinética, e a fitorremediação. No caso da água subterrânea, as tecnologias *in situ* mais comuns são: bombeamento e tratamento, *flushing*, barreiras reativas permeáveis, *air sparging*, atenuação natural monitorada, processos oxidativos e a biorremediação. Em relação ao fator custo, a biorremediação apresenta o melhor custo/ benefício quando comparada a outras tecnologias, como as técnicas de bombeamento para tratamento *ex situ*. Ainda, processos de biorremediação *in situ* eliminam a necessidade de transferência de passivo de um compartimento ambiental a outro durante a escavação, armazenamento, e transporte e a redistribuição dos solos contaminados.

Considerando então os processos de biorremediação, Mackay et al. [3] e Environment Agency [4] reportam tempo de meia-vida do fenol em áreas contaminadas variando na ordem de 0,2 a 300 dias. Em condições aeróbias de biodegradação, Mackay

et al. [3] reportaram tempos de meias-vidas entre 1 e 23 dias. Wiedmeyer et al. [5] apresentam o tempo de meia-vida do fenol como sendo igual a 7 dias para a zona saturada e 10 dias para a zona não saturada do solo. Estas cinéticas são relativamente elevadas se comparadas com as cinéticas dos hidrocarbonetos do petróleo monoaromáticos do grupo BTEX, que possuem meia-vida da ordem de anos.

O objetivo deste estudo foi investigar a eficácia da biorremediação *in situ* através da bioestimulação aeróbia na remoção do fenol em água subterrânea contaminada em uma área indústria de baquelite desativada no sul do Brasil.

2 - METODOLOGIA

2.1 – Área de estudo

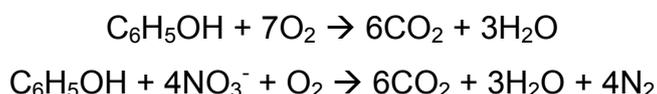
A área de estudo está localizada na Região Norte de Santa Catarina. Esta área abrigava uma planta industrial de produção de baquelite que atuou no mercado por 59 anos e atualmente está desativada. O terreno foi leilado e os novos proprietários foram surpreendidos com o problema da contaminação da área por fenol, que tomaram a iniciativa de recuperação do local por meio por meio da contratação de consultoria especializada. Foram realizadas investigações ambientais confirmatória, detalhada, avaliação de risco e projeto de remediação, previamente a realização da remediação do local, em conformidade com as orientações do órgão ambiental. As investigações ambientais na área revelaram a presença de fenol na água subterrânea em concentração de aproximadamente 1.000 mg/L. A Tabela 1 apresenta as características físico-químicas da água subterrânea antes da remediação.

Tabela 1. Características físico-químicas da água subterrânea nos pontos de contaminação anteriormente a biorremediação.

Parâmetro	Valor (mg/L)
pH	4.5 – 5.7
Oxigênio dissolvido	0.9 – 1.5 mg/L
Nitrato	2.8 – 3.6 mg/L
Fosfato	< 0.01 – 0.3 mg/L
Sulfato	< 1 mg/L
Fenol	39 – 1.273 mg/L

2.2 – Bioestimulação

O sistema biorremediação *in situ* foi implantado por meio de uma rede de 20 poços de injeção de uma solução de nutrientes e oxigênio dissolvidos diretamente na água subterrânea (zona saturada do solo) na região de duas fontes de contaminação (10 poços por fonte). A concentração de oxigênio e nitrato injetada no aquífero foi determinada com base no balanço estequiométrico de mineralização do fenol:



Para mineralização total do fenol são necessários 7 moles de oxigênio e/ou 4 moles de nitrato por mol de fenol. Considerando que processos de desnitrificação ocorrem concomitantemente na presença de baixas concentrações de oxigênio, a molécula de oxigênio foi considerada para os cálculos estequiométricos de desnitrificação.

O peróxido de hidrogênio foi utilizado como fonte de oxigênio. Em teoria, 10% de peróxido de hidrogênio podem gerar 50.000 ppm de oxigênio disponível. No entanto, quando introduzido na água subterrânea, o peróxido de hidrogênio por ser instável, se decompõe em oxigênio e água em prazo aproximado de quatro horas. Este fato limita o período necessário de injeção no qual o peróxido de hidrogênio pode ser distribuído no aquífero antes de ser transformado. Portanto, a injeção de peróxido de hidrogênio foi adicionada em concentrações inferiores a 100 ppm para não exceder os limites de solubilidade do oxigênio na água (40-50 ppm) minimizando também a inibição da biodegradação devido às propriedades citotóxicas do oxigênio livre. Portanto, as aplicações e concentrações utilizadas foram previamente determinadas para a área em estudo, de acordo com as condições hidrogeológicas do local, da massa de fenol presente e a concentração máxima permitida do fenol em águas subterrâneas (0,14 mg/L) de acordo com a legislação ambiental vigente [2] e [6]. No entanto, o estudo de avaliação de risco indicou a concentração alvo de remediação de 4 mg/L.

2.3 – Parâmetros operacionais do sistema

A solução utilizada foi constituída de peróxido de hidrogênio (fornecimento de oxigênio dissolvido), hidróxido de sódio (controle do pH), fosfato de magnésio e nitrato de sódio (nitrogênio e receptor de elétrons). A aplicação da solução foi efetuada de acordo com a taxa de utilização do oxigênio na biodegradação do fenol estimada em 19-36 mg fenol/L/dia [7]. Considerando o pH da área (aproximadamente 5), foi assumido uma alcalinidade de 10^{-3} M em carbonato (CO_3) com todas as espécies carbonatos na forma

de bicarbonato (H_2CO_3). Desta forma, o pH foi corrigido para cerca de 7, para beneficiar as reações de biodegradação. O peróxido de hidrogênio aplicado em alta concentração pode também reagir com o ferro presente no material do aquífero (reação de Fenton), oxidando o fenol. A aplicação da oxidação química do fenol não foi o foco deste projeto e, portanto, não foi discutida.

Análises geoquímicas realizadas durante as campanhas de monitoramento da água subterrânea revelaram baixas concentrações de nitrogênio e fósforo para produção de biomassa e remoção biológica do fenol. Portanto, foi também adicionado ao aquífero compostos de Nitrogênio (N) e Fósforo (P). As bactérias degradadoras de fenol convertem uma considerável porção do substrato em carbono para biossíntese celular. Por exemplo, usando a fórmula $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{NP}$ que representa a constituição elementar de uma bactéria, e considerou-se a relação biológica de 0,5 mols células por mol de fenol. Assumido que 44% do carbono é convertido em biomassa celular, determinou-se a massa total de N e P necessárias para remoção do fenol na área de biorremediação.

A solução de bioestimulação foi preparada na forma hidrolisada e mantida em dois reservatórios de polipropileno de 50L. A massa de cada composto químico por reservatório foi estabelecida em: hidróxido de sódio (193g), nitrato de sódio (350g), fosfato de magnésio (800g). Peróxido de hidrogênio (30%) foi adicionado em paralelo ao sistema para evitar evaporação e reação de eliminação do oxigênio no sistema. Para injeção do peróxido foi utilizada bomba dosadora (Exatta, mod. EX00504). Duas áreas de aplicação foram determinadas de acordo com as concentrações de fenol (poço PM7 e PZ3).

A vazão de injeção foi determinada com base nas dimensões das fontes de contaminação na região dos poços PM7 e PZ3. A área de contaminação foi estimada em 5 m de comprimento, 1 metro de profundidade (profundidade aproximada do lençol freático) e 5 m de largura. Com base na condutividade hidráulica local ($10^{-3} - 10^{-4}$ cm/s) e porosidade de 0.16 (porosidade efetiva η_e) o volume de cada área foi estimado em 47 m³ (área PM7) e 25 m³ área (PZ3). Com base na precipitação média anual, determinou-se a taxa de recarga do aquífero (Q) como sendo de aproximadamente 812 L/dia na área PM7 e 432 L/dia na área PZ3. Com base nestas informações foi utilizada uma vazão de injeção da solução de bioestimulação de 4,64 L/dia (área PM7) e 2,47 L/dia (área PZ3). O período total de bioestimulação foi de 150 dias (5 meses).

Três importantes fatores foram considerados na implementação dos poços de injeção: a localização dos poços, o número de poços e sua construção. O posicionamento dos poços levou em consideração as áreas de maior concentração de fenol definidas

como fontes de contaminação (áreas PM7 e PZ3) e as características hidrogeológicas da área. Em cada uma das duas áreas foi instalada uma rede de poços verticais de injeção constituída de 10 poços de injeção da solução de bioestimulação. Estes poços foram construídos utilizando tubos de PVC $\varnothing 30$ mm e 2 m comprimento, com cap de fundo. O espaço anular no entorno do poço, na zona de injeção (porção ranhurada do poço com extensão de 58 cm), foi preenchido com areia quartzosa grossa selecionada (pré-filtro) durante a instalação. A injeção da solução de biorremediação foi efetuada com o uso de tubos de silicone de $\varnothing 5$ mm, conectados aos poços de PVC. A solução foi alimentada por gravidade e a vazão ajustada com reguladores de fluxo instalados em cada poço. O esquema da distribuição dos poços de injeção nas áreas de influência do PZ3 e PM7 é apresentado na Figura 1. O sistema de bioestimulação foi monitorado por 5 (cinco) meses.

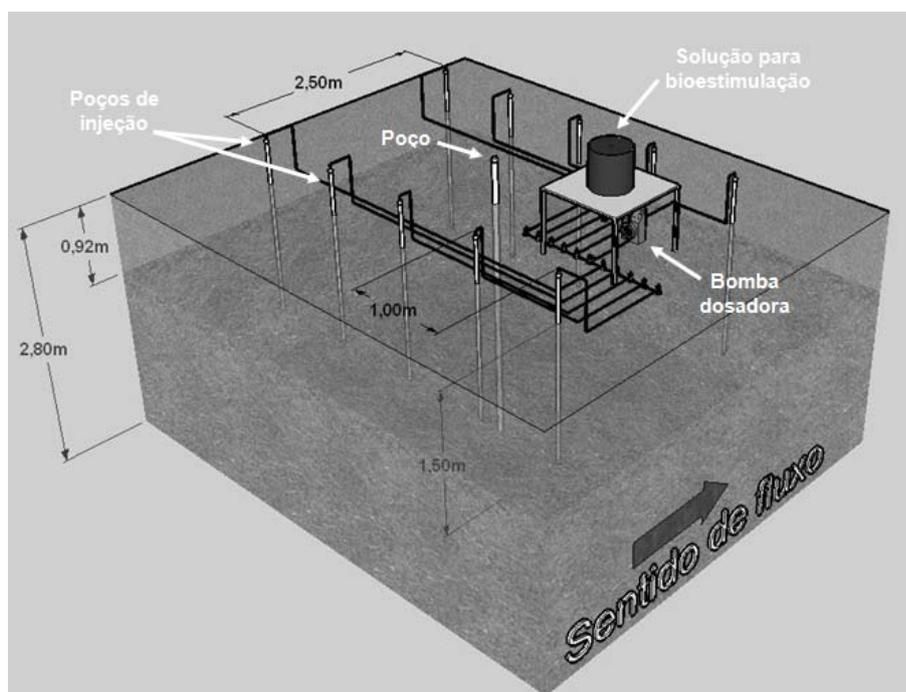


Figura 1. Esquema 3-D da distribuição dos poços de injeção.

2.4 – Contaminação da zona não saturada

A zona não saturada do solo na região do poço PZ3 foi revolvida para acelerar a transferência do fenol adsorvido no solo para a água subterrânea e posterior remediação através do processo de bioestimulação. O revolvimento do solo foi realizado com máquina retro-escavadeira.

2.5 – Coleta e análises químicas

As coletas de amostras e análises químicas (pH; nitratos; fosfatos; oxigênio dissolvido; potencial redox e concentração de fenol) foram realizadas por laboratório terceirizado.

2.6 – Análises estatísticas

A eficiência da bioestimulação foi determinada através da análise de tendência da variação da concentração de fenol pelo método estatístico de Mann-Kendall. Este método é recomendado para a determinação do comportamento de plumas de contaminação, de forma a identificar se a concentração dos contaminantes apresenta tendência de aumento, diminuição ou estabilização da concentração, auxiliando na avaliação da eficiência do método de remediação [8] e [9]. A vantagem da utilização do método de Mann-Kendall em relação aos métodos estatísticos paramétricos está no fato que a análise independe da distribuição de frequência dos dados ou que sejam realizadas transformações dos dados, no caso de não normalidade.

O teste de Mann-Kendall foi aplicado aos dados de concentração do fenol utilizando planilha eletrônica Microsoft Excel com a rotina de Mann-Kendall, implementada pelo *Wisconsin-DNR Remediation and Redevelopment Program* [8].

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi investigada a eficiência da biorremediação *in situ* (atenuação natural acelerada) através da bioestimulação aeróbia para redução da massa/concentração de fenol na água subterrânea. O processo de biorremediação foi considerado com base nas características do contaminante e os parâmetros físico-químicos da água subterrânea. Em relação às condições do meio físico, a condutividade hidráulica, variando entre 10^{-4} e 10^{-2} cm/s, e o nível do lençol freático pouco profundo (1 – 1.2 m) apresentaram condições favoráveis à bioestimulação. As características geoquímicas (ex.: baixa concentração de oxigênio dissolvido e nutrientes, bem como um pH abaixo de 6) do local indicaram que a ocorrência natural da biodegradação não era ideal. Desta forma, a necessidade de suprimento de nutrientes, correção do pH e o fornecimento de receptores de elétrons como o oxigênio e nitrato foram contempladas para acelerar a cinética de biodegradação do fenol por microorganismos nativos. Em relação aos microorganismos degradadores de fenol, uma enorme variedade de bactérias comumente presentes em solos tem sido identificados na biodegradação de compostos

fenólicos, incluindo *Pseudomonas sp.*, *Acetobacter sp.*, *Candida tropicalis*, *Aspergillus awamori*, *Neurospora crassa*, *Trichosporon cutaneum* [10].

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos com a bioestimulação do fenol na região contaminada PM7. A concentração do fenol foi reduzida de aproximadamente 1.000 mg/L para 0,5 mg/L em 149 dias do início da bioestimulação, com redução da concentração e massa em 99%, atendendo a meta de remediação estabelecida. A concentração de oxigênio e nitrato aumentou com o tempo indicando a eficiência do sistema em adicionar e distribuir adequadamente estes receptores de elétrons.

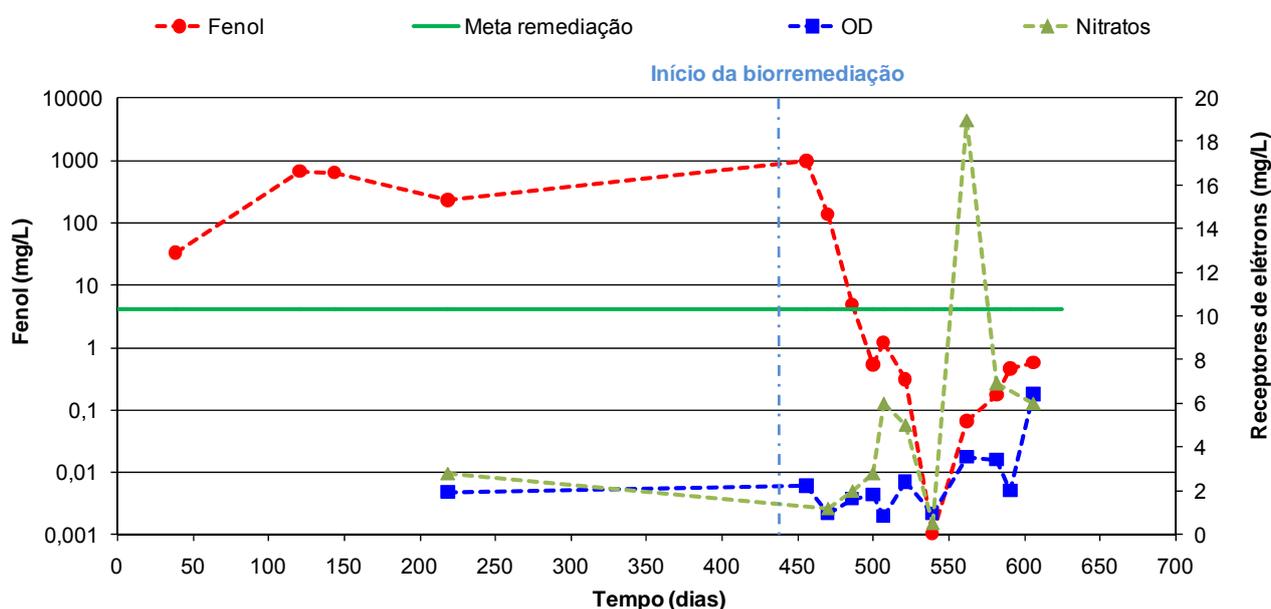


Figura 2. Variação da concentração de fenol ao longo do tempo no poço de monitoramento PM7.

A Figura 3 mostra os resultados obtidos com a bioestimulação na região do poço de monitoramento PZ3. A concentração do fenol na região do poço de monitoramento PZ3 apresentou variações com o tempo devido às intervenções nesta região. Com o revolvimento da zona não saturada através de processos físicos (escavação), uma grande fração da massa adsorvida do fenol no solo era transferida para a água subterrânea, conseqüentemente aumentando a concentração. O posicionamento do sistema de bioestimulação localizado a jusante da pluma, favoreceu a biodegradação do fenol transferido do solo para a água. Independentemente das oscilações na concentração de fenol resultantes das intervenções no meio, a concentração do fenol foi reduzida de 131 mg/L (dia 591) para 9 mg/L em apenas 139 dias e posteriormente < 0,001 mg/L após 175

dias de execução da biorremediação (redução aproximada de > 99%) (Figura 3). Em ambas as áreas, a concentração de fenol na água subterrânea foi < 4 mg/L, ou seja, inferior ao limite máximo para que não haja riscos nas condições específicas do local.

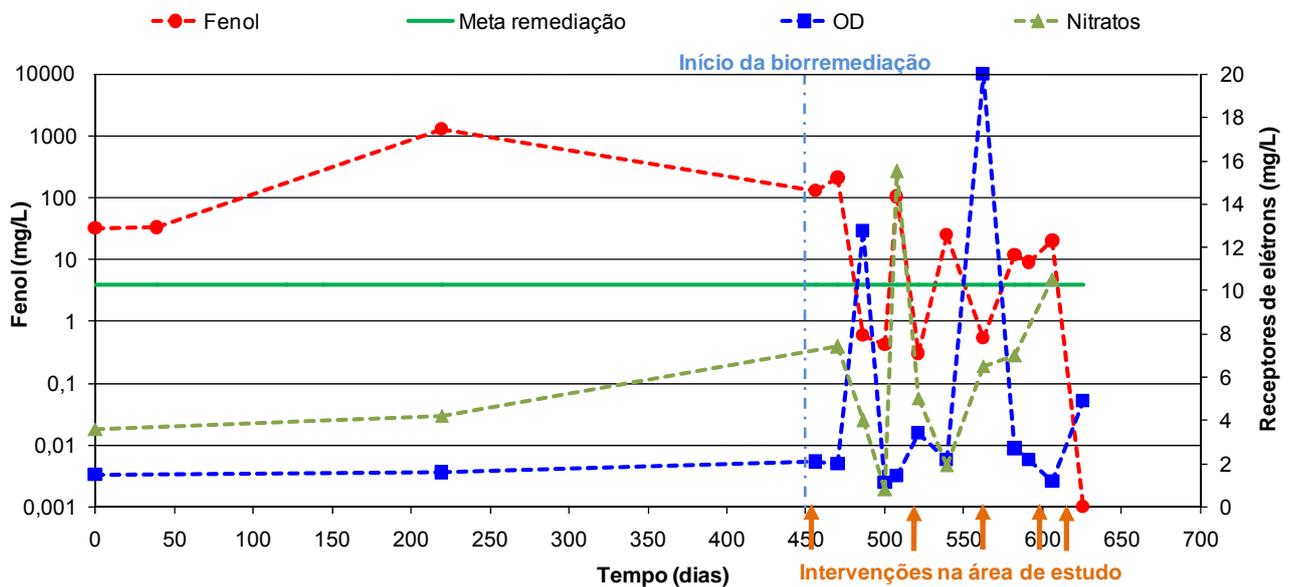


Figura 3. Variação da concentração de fenol ao longo do tempo para poço de monitoramento PZ3. Setas indicam intervenções de revolvimento da camada não saturada do solo para transferência do fenol para água subterrânea.

O teste estatístico de Mann-Kendall foi aplicado aos dados de concentração de fenol medidos ao longo do tempo para determinação do nível de confiabilidade do decaimento do fenol na área por meio da biorremediação (Figura 4). Os resultados estatísticos Mann-Kendall (S) indicam que a concentração de fenol decresceu na região do poço de monitoramento PM7 e PZ3 com níveis de confiança $\geq 90\%$ e $\geq 80\%$, respectivamente.

Site Name : Area de estudo		BRRTS No. = -		Well Number = PZ3 a PM7			
Compound ->		Fenol PZ3	Fenol PM7				
Event Number	Sampling Date (most recent last)	Concentration (leave blank if no data)					
1	28/out/08	207,30	134,00				
2	13/nov/08	0,58	4,72				
3	27/nov/08	0,41	0,52				
4	4/dez/08	102,50	1,18				
5	18/dez/08	0,30	0,30				
6	5/jan/09	25,24	0,00				
7	28/jan/09	0,54	0,06				
8	17/fev/09	11,77	0,17				
9	13/mar/09	19,89	0,57				
10	1/abr/09	0,00					
Mann Kendall Statistic (S) =		-13,0	-18,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Number of Rounds (n) =		10	9	0	0	0	0
Average =		36,85	15,72	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Standard Deviation =		67,552	44,378	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Coefficient of Variation(CV)=		1,833	2,822	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Error Check, Blank if No Errors Detected				n<4	n<4	n<4	n<4
Trend ≥ 80% Confidence Level		DECREASING	DECREASING	n<4	n<4	n<4	n<4
Trend ≥ 90% Confidence Level		No Trend	DECREASING	n<4	n<4	n<4	n<4
Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level		NA	NA	n<4	n<4	n<4	n<4
Data Entry By =		TECNOAMB	Date =	15/mar/09	Checked By =	TECNOAMB	

Figura 4. Resultados obtidos pelo método estatístico Mann-Kendall.

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram a eficiência da remoção do fenol da água subterrânea através da bioestimulação aeróbia em até 99% em um curto espaço de tempo (em torno de 6 meses). Desta forma, este processo de baixo custo-benefício e torna-se uma interessante alternativa de remediação no próprio local, evitando a transferência de contaminantes para outros compartimentos ambientais. Vale ressaltar que o processo não deve ser generalizado, podendo apresentar limitações e, portanto, devem ser consideradas as especificidades para cada cenário de contaminação. Desta forma, durante a elaboração do projeto é imprescindível considerar as características hidrogeológicas do aquífero, os parâmetros físico-químico-biológicos da água subterrânea e o risco oferecido pela área contaminada, de forma a se garantir o sucesso da biorremediação.

4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] USEPA. United States Environmental Protection Agency. National Priorities List (NPL) Web Site. 2009. Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/sites/npl/index.htm>.
- [2] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 2005,

em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf.

[3] MACKAY D., SHIU W-Y., Ma K-C. Physical-Chemical Properties and Environmental Fate Handbook on CD-ROM. CRC Press, Boca Raton, Florida. (2000).

[4] ENVIRONMENT AGENCY 2005. Department for Environment, Food and Rural Affairs The Environment Agency. Soil Guideline Values for Phenol Contamination, Science Report, October 2005. 34p. Disponível em: <http://www.environment-agency.gov.uk>.

[5] WIEDEMEIER, T.H.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J.; WILSON, J.T. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999. 617p.

[6] MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria N.º 518, de 25 de março de 2004.

[7] Son TT, Błaszczuk M, Mycielski R. Adaptation of a phenol-degrading denitrifying bacteria to high concentration of phenol in the medium. Acta Microbiol Pol. 1998, 47(3), 297-304.

[8] WISCOSIN DNR – WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES. **Interim guidance on natural attenuation for Petroleum Releases**. PUB-BR-614, Madison, WI. 1999. 103 p.

[9] AFCEE - AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE. **Source Reduction Effectiveness at Fuel-Contaminated Sites**. Technical Summary Report. Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas, February 2000, 125 p.

[10] VARMA, R.J.; Gaikwad, B.G. Rapid and high biodegradation of phenols catalyzed by *Candida tropicalis* NCIM 3556 cells. Enzyme and Microbial Technology. 2008. Vol 43. 431–435pp.