

II CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO

FE(III) COMO ACCEPTOR DE ELÉTRONS NA BIODEGRADAÇÃO DE GASOLINA-ETANOL EM SOLO RESIDUAL TROPICAL

Amanda Fabiana Baião Fernando^{1,2}; Patricia Österreicher-Cunha¹; Eurípedes do Amaral Vargas Jr.¹; Maria Isabel Pais da Silva²

Resumo – Hidrocarbonetos monoaromáticos da gasolina (BTEX) têm sido encontrados em aquíferos devido a vazamentos de tanques de armazenamento e sua consequente diluição na água subterrânea. O etanol é utilizado no Brasil como aditivo à gasolina, e, em caso de acidentes, alteram o destino dos BTEX devido ao efeito de cossolvência e sua degradação preferencial. Em ambiente redutor com baixo nível de manganês, ausência de nitrato e presença de óxidos de ferro, o Fe(III) passa a ser o acceptor de elétrons preferencial para a biodegradação anaeróbia da matéria orgânica. Este estudo avaliou o potencial de redução do Fe(III) pela microbiota para a biodegradação anaeróbia da mistura BTEX-Etanol, em solo saturado contaminado. Quantificando a atividade microbiana, resíduos contaminantes e o teor de Fe⁺², verificou-se o aumento da disponibilização de ferro dos óxidos e a produção de Fe⁺² durante o ensaio, assim como o período de adaptação dos microrganismos, a variação da atividade microbiana e a queda dos poluentes. Comparando estes resultados com os do microcosmo não contaminado, verifica-se a ocorrência da degradação natural dos contaminantes pela redução de Fe(III).

Palavras-Chave

Biodegradação; Óxidos de Ferro; BTEX-Etanol; Solo Tropical

Abstract - Gasoline monoaromatic hydrocarbons (BTEX) have been detected in aquifers because of storage tank spills that lead to their subsequent dissolution in groundwater. Ethanol is used in Brazil as additive to gasoline, and when accidents occur, it alters the fate of BTEX because of co-solvency effects and preferential. In anoxic, reducer environments with low levels of manganese, absence of nitrate and presence of iron oxides, Fe(III) becomes the preferential electron acceptor for the anaerobic biodegradation of organic matter. This study evaluated the potential reduction of Fe(III) by soil microbiota

¹ Departamento de Engenharia Civil, PUC-Rio. Rua Marques de São Vicente 225-301L 22451-900 Rio de Janeiro, Brasil. Tel: 35271201 r.28. E-mail: osterr@esp.puc-rio.br

² Departamento de Química, PUC-Rio. Rua Marques de São Vicente 225. Edifício Cardeal Leme 3º andar 22451-900 Rio de Janeiro, Brasil. Tel: 3527-1659. E-mail: amandabaiao@yahoo.com.br

for the anaerobic degradation of BTEX-ethanol mixture in saturated contaminated soil. Quantifying microbial activity, contamination residues and Fe^{+2} contents allowed to verify increases of iron availability from the respective oxides and Fe^{+2} production throughout the assay, as well as the period of microbial adaptation, the variation of microbial activity and the decrease of pollutants levels. Comparing these results with those from non-contaminated microcosms indicate the occurrence of natural attenuation of BTEX via Fe(III) reduction in this soil.

INTRODUÇÃO

Dentre os mais tóxicos e recalcitrantes compostos de petróleo estão os monoaromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Devido à sua solubilidade em água, em caso de vazamento de gasolina, eles são os primeiros a percolar através solo e atingir o aquífero. No Brasil, a gasolina contém de 20 a 26% de etanol, altamente solúvel em água e tendo um efeito de cossolvência dos BTEX. Essa mistura pode então alterar a movimentação dos compostos através do solo, aumentando a pluma de contaminação nos aquíferos. A biodegradação pode ser a técnica mais viável para o tratamento de mistura BTEX-Etanol sendo estes compostos orgânicos de origem natural. No entanto, a degradação do etanol é preferencial à dos BTEX, o que reduz a taxa de oxigênio do meio, estabelecendo uma condição anaeróbia e retardando a biodegradação dos BTEX. A oxidação de orgânicos na ausência de oxigênio requer redução de outro aceptor, como nitrato, manganês, óxido férrico, sulfato ou dióxido de carbono. O presente trabalho teve como objetivo verificar a eventual mobilização e redução de Fe(III) dos óxidos de ferro de um solo residual, pobre em manganês, sem nitratos nem sulfatos, durante a biodegradação anaeróbia da mistura BTEX-Etanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi estudado um solo residual jovem de rocha gnássica, coletado deformado a 3m da superfície no Município de Duque de Caxias, RJ. Foram montados quatro microcosmos com 1000g desse solo: dois foram mantidos em atmosfera anóxica controlada (99,9% N_2) e saturados um água destilada estéril, contaminada com 10.000 mg.L^{-1} de mistura BTEX-Etanol, e o outro, com água destilada estéril, não contaminada, constituindo o controle. Dois microcosmos restantes foram esterilizados [4], um foi contaminado e o outro não, constituindo os controles abióticos (sem atividade microbiana). Foram determinados: a atividade microbiana degradadora (por medidas de

hidrólise de diacetato de fluoresceína)[1]; os teores de contaminantes (analisados por cromatografia gasosa (FID) após extração do solo)[6]; extração e quantificação de Fe(II) (por espectrofotometria UV-Vis)[5;3;7]; quantificação de Fe total biodisponível (analisada em ICP-OES na EMBRAPA –Solos) e medições de pH e Eh[7].

RESULTADOS

A atividade microbiana degradadora apresentou um possível tempo de adaptação inicial da microbiota, com aumento e queda subsequentes da atividade. A atividade praticamente nula nos microcosmos estéreis sugere a biodegradação.

O pH ácido (± 4) e os valores de potencial redox (90-238mV) indicam condições que favorecem a redução de ferro, cujos valores mantiveram-se baixos nos microcosmos estéreis, sugerindo que o ferro não foi mobilizado

neste ambiente. No solo contaminado houve inicialmente consumo de Fe^{+2} , seguido por redução de $Fe(III)$ e aumento de Fe^{+2} .

Os resíduos de contaminantes decresceram ao longo do ensaio com o mesmo perfil, podendo ter ocorrido volatilização inicial. O tolueno aparentou ser degradado mais facilmente; etanol e o benzeno seguiram comportamento semelhante evidenciando correlação entre eles. Etilbenzeno e xilenos, de concentrações mais elevadas, mostraram também alta degradação.

Tabela 1 - Média e desvio padrão de fluoresceína formada nos microcosmos estéreis Ce e Ee ($\mu g \times g^{-1} \text{ solo} \times \text{min}^{-1}$)

Dia	Ce	Ee
Inicial	0,007 \pm 0,003	0,012 \pm 0,001
16 ^o	0,003 \pm 0,001	n.r.
19 ^o	0,003 \pm 0,001	0,002 \pm 0,002
29 ^o	0,006 \pm 0,002	0,005 \pm 0,000
n.r.: Não realizado		

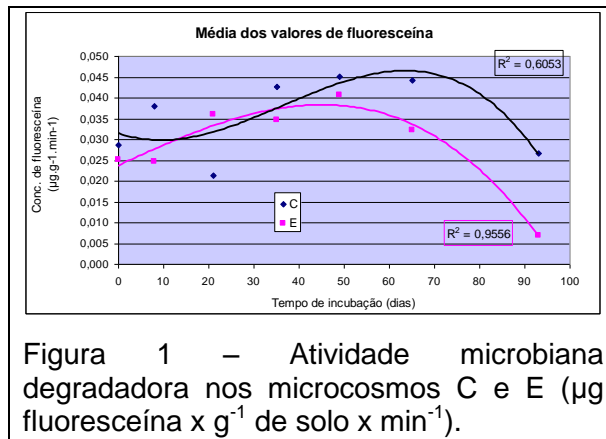


Figura 1 – Atividade microbiana degradadora nos microcosmos C e E (μg fluoresceína $\times g^{-1}$ de solo $\times \text{min}^{-1}$).

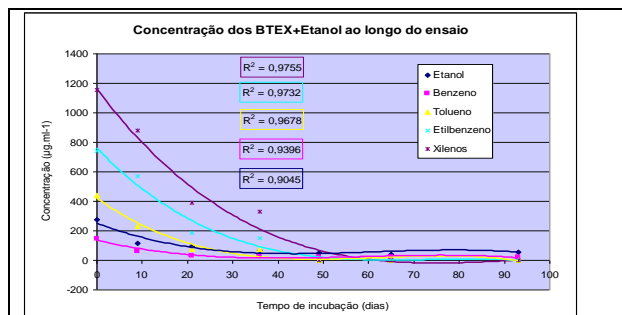


Figura 2 – Concentração dos BTEX-E na fase gasosa extraída do solo.

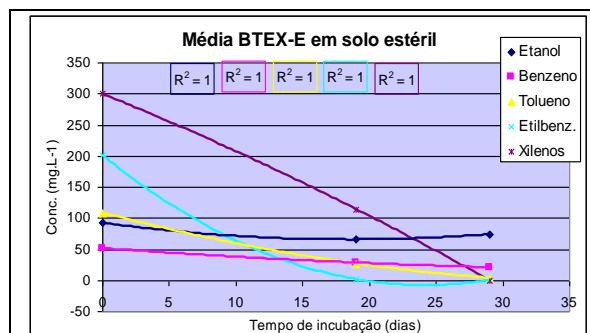


Figura 3 - Concentração dos BTEX-E na fase gasosa extraída do solo estéril.

As concentrações iniciais dos compostos no microcosmo estéril apresentam-se menores que no biótico possivelmente por volatilização facilitada no fluxo laminar. Os

compostos mais solúveis decaem menos e, com o passar do tempo, os BTEX se tornam mais indisponíveis por se aderirem ao solo.

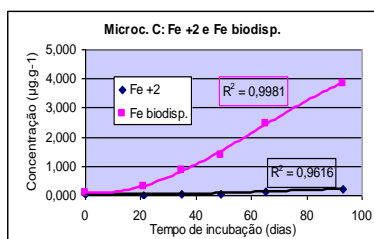


Figura 4 - Concentrações de Fe⁺² e Fe biodisponível total no microcosmo controle

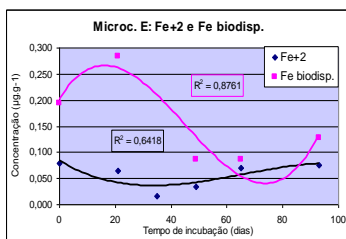


Figura 5 - Concentrações de Fe⁺² e Fe biodisponível no microcosmo contaminado

Dias	C	E
Inicial	3,432 ± 0,059	0,127 ± 0,029
14 ^o	0,416 ± 0,041	n.r.
17 ^o	0,292 ± 0,000	0,329 ± 0,031
27 ^o	0,396 ± 0,035	0,426 ± 0,025

Dia	C	E
Inicial	0,208 ± 0,049	0,076 ± 0,013
16 ^o	0,60 ± 0,029	n.r.
19 ^o	0,073 ± 0,000	0,079 ± 0,031
29 ^o	0,073 ± 0,040	0,059 ± 0,032

CONCLUSÕES

A adição de matéria orgânica xenobiótica impactou a atividade dos microrganismos, sendo-lhes necessário um tempo de adaptação para retomá-la. A mobilização do ferro aparenta ser microbiana, com atenuação dos contaminantes mediante disponibilização do ferro, a taxa de Fe disponível sendo maior quando há atividade microbiana. A degradação do tolueno parece preferencial à do benzeno, conforme consta em outros estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Adam, G. & Duncan, H. 2001. Development of a sensitive and rapid method for the measurement of total microbial activity using fluorescein diacetate (FDA) in a range of soils. *Soil Biol. Biochem.* 33:943-951.
- [2] Embrapa – Emp. Bras. de Pesquisa Agrope. Serv. Nac. de Levant. e Conser. de Solos. Manual de métodos de análise de solo, 1979.
- [3] Fadrus, H. & Maly, J. Supression of iron (III) interference in the determination of iron (II) in water by the 1,10-phenanthroline method. *Analyst.* 100:549-554, 1975.
- [4] Gaidzinski, R.; Osterreicher-Cunha, P.; Duailibi FH., J.; Tavares, L.M. Modification of clay properties by aging: Role of indigenous microbiota and implications for ceramic processing. *Applied Clay Science* 43:98–102, 2009
- [5] Lindsay, W.L; Norvell, W.A. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper¹. *Soil Science Society of America* 42:421-428, 1978.
- [6] Melquiades, R.A.; Lobo, I.; Guedes, C.L.B.; Pinto, J.P. Análise de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em solos por *headspace* e cromatografia gasosa/detector de ionização de chama. *Semina: Ciências Exatas e Tecno., Londrina*, v.27, n.2, p.113-120, 2006
- [7] Nakatani, H.S.; Pavan, M.A.; Miyasawa, M. Manutenção de Fe(II) em amostras de solução sobrenadante de solo inundado, para determinação espectrofotométrica com 1,10-fenantrolina. *R.Bras.Ci. Solo.* 17(1):47-51, 1993.