

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Uso do girassol na fitorremediação de solo contaminado por metais pesados e hidrocarbonetos do petróleo

AUTORES:

Cristiane Darco Cruz Martins, Eliana Flávia Campoprese Sérvulo, Fernando Jorge Santos de Oliveira

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

USO DO GIRASSOL NA FITORREMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR METAIS PESADOS E HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO

Abstract

Phytoremediation is the name given to a set of technologies that use different plants as a containment, destruction, or an extraction technique. Phytoremediation as a remediation technology that has been receiving attention lately as the results from field trials indicate a cost savings compared to conventional treatments. The purpose of this study was to assess the influence of sunflower crop in contaminated soil. In addition, the use of biodiesel production seed of sunflower, permit the hydrocarbons return to the fuel chain. Previous assays indicates that sunflower have a capacity in degrading contaminant.

Introdução

A fitorremediação é uma tecnologia de baixo custo e tem um grande potencial para remediação *in situ* de grandes áreas contaminadas. É considerada uma opção viável e pode satisfazer regulamentos ambientais e, simultaneamente, ser uma das tecnologias mais eficientes em relação ao custo/benefício, tanto sozinha quanto combinada com outra tecnologia de remediação. Essa técnica possui outros benefícios como a manutenção da fertilidade do solo e a grande aceitação pública por ser uma tecnologia ‘verde’, além de ter como principal fonte de energia a luz solar. Deve-se considerar ainda a possibilidades de remediar águas subterrâneas, solo e subsolo e, ao mesmo tempo embelezar o ambiente (Oliveira et al., 2006).

É importante lembrar das possibilidades de reciclagem da biomassa produzida que pode ser utilizada como fertilizante, ração animal, geração de energia (biogás ou queima direta), fabricação de papel, extração de proteínas pra uso em rações, extração de substâncias quimicamente ativas de suas raízes para uso como estimulante de crescimento de plantas, etc (Dinardi et al., 2003).

Adicionalmente, o uso de plantas ainda soma créditos de dióxido de carbono, controlando, dessa forma, a emissão desse gás na atmosfera. Dessa forma, a fitorremediação contribui, indiretamente, para minimizar as conseqüências do efeito estufa e do aquecimento global. Um outro benefício dessa técnica é a possibilidade de impedir a percolação dos compostos tóxicos até os lençóis d’água, evitando assim a contaminação dos aquíferos e, conseqüentemente da água potável, cada vez mais escassa no mundo atual (Khan, 2000; Robinson et al., 2003).

A fitorremediação vem sendo estudada como alternativa para recuperação áreas contaminadas por petróleo e seus derivados e dentro dessa linha de pesquisa, muitas gramíneas, arbustos e árvores já foram estudadas quanto a capacidade de remediar ambientes contaminados com petróleo e seus derivados. Uma possibilidade interessante é o uso de plantas com conhecida capacidade para produção de biodiesel na descontaminação de solos impactados, uma vez que, poderão, ao final do processo de descontaminação do solo, ser inseridas no ciclo do combustível, para co-geração de energia.

Uma oleaginosa que se destaca entre as demais espécies é o girassol, pois é uma cultura de ampla capacidade de adaptação às diversas condições de latitude, longitude e fotoperíodo, apresenta melhor tolerância à seca do que o milho ou o sorgo e baixa incidência de pragas e doenças.

Na bibliografia existem muitos trabalhos relacionados ao uso de girassol na descontaminação de solos impactados com os mais diversos compostos inorgânicos, como urânio, selênio, plutônio, cádmio, cromo, cobre, cério, entre outros (Prasad, 2007). Entretanto poucos trabalhos relatam o uso dessa planta na degradação de poluentes orgânicos

Dentro desse contexto, o objetivo do presente trabalho foi estudar a capacidade fitorremediadora do girassol cultivado a partir de solo oriundo de um sistema *Landfarming* da Refinaria de Capuava (RECAP) da PETROBRAS, contaminado com altas concentrações de metais pesados e hidrocarbonetos.

Metodologia

Caracterização do Solo

Solos coletados em diferentes pontos de um sistema *Landfarming* da Refinaria de Capuava (RECAP) da PETROBRAS, localizada no estado de São Paulo foram caracterizados e analisados quanto à concentração dos contaminantes presentes. Na Figura 1 é mostrada a foto de satélite do Sistema *Landfarming* da Recap com a representação dos pontos onde foram feitas as amostragens do solo.



Figura 1: Foto de satélite de três das células do Sistema *Landfarming* da Recap (Site 1).

Na Tabela 1 estão representadas as análises físico-químicas e as populações microbianas pesquisadas nas amostras de solo, além das referências de cada metodologia analítica utilizada.

Tabela 1. Análises físico-químicas e microbiológicas realizadas no solo.

Parâmetro	Metodologia analítica
Matéria orgânica	JARAMILLO, 1996
Ph	EPA SW846
Umidade	EPA SW846
TPH	EPA 3630, 3540 e 8015B
HPA	EPA 3630, 3540 e 8270 C
BTEX	EPA 3630, 3540, 8260
Elementos pesados	EPA 6010 e 7470
Bactérias Aeróbias Totais	APHA, 2005
Bactérias Hidrocarbonocáticas	VOLPON; VITAL & CASELLA, 1998
Fungos Totais	APHA, 2002

Nos experimentos controle foi utilizado Latosolo Vermelho Distrófico coletado em área próxima à RECAP, porém sem histórico de contaminação.

Vegetais

Foram utilizadas sementes de três diferentes cultivares de girassol: H251 (Helianthus do Brasil/ Advanta), MORGAN 734 (Dinamilho Produtos Agrícolas Ltda, Dow Agrosiences) e

PARAISO 22 (Nidera Semente Ltda.). Todas as sementes foram gentilmente cedidas pela divisão de pesquisa da Caramuru Alimentos Ltda.

Microrganismos Endofíticos

Paralelamente, foi realizado o isolamento de microrganismos endofíticos. Para tanto, foram coletadas duas espécies vegetais predominantes no sítio contaminado (nos pontos C e D). O vegetal retirado do ponto C é uma gramínea enquanto o vegetal retirado do ponto D é uma espécie arbustiva. O isolamento de bactérias e fungos endofíticos foi feito de acordo com a metodologia descrita por Pereira (1993).

Experimentos

O solo de *Landfarming* foi previamente tanizado, homogeneizado e analisado quanto às suas propriedades físico-químicas, microbiológica e granulométrica. Posteriormente, o solo foi distribuído em vários vasos de 5 litros de capacidade nos quais foram plantadas 6 sementes de cada cultivar de girassol distribuídas de forma equidistante.

Ao longo de 41 dias de ensaio, a umidade dos vasos foi mantida através do borrifamento de água destilada e a temperatura do solo e do ar foram monitorados. Adicionalmente, o tamanho das plantas foi monitorado regularmente.

Ao final dos 41 dias, as plantas e o solo foram separados e analisados. As diferentes partes de cada planta (raízes, caules e folhas) foram separadas e comparadas em relação às suas densidades e massas. Os solos retirados de cada vaso foram analisados quanto à concentração residual de HTP (hidrocarbonetos totais do petróleo).

Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta as análises do solo em relação aos teores de umidade, matéria-orgânica e o pH determinados nas amostras de solo provenientes dos diferentes pontos de amostragem, respectivamente.

As concentrações de metais pesados para as diferentes amostras de solo analisadas estão representadas na Tabela 2. Através da metodologia utilizada não foi possível detectar a presença dos compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, m,p-xileno e o-Xileno) em nenhuma das quatro amostras de solo estudadas. Os limites de detecção e de quantificação da técnica utilizada para determinação das cinco substâncias acima citadas são de 27,42 e 82,25 µg/Kg, respectivamente.

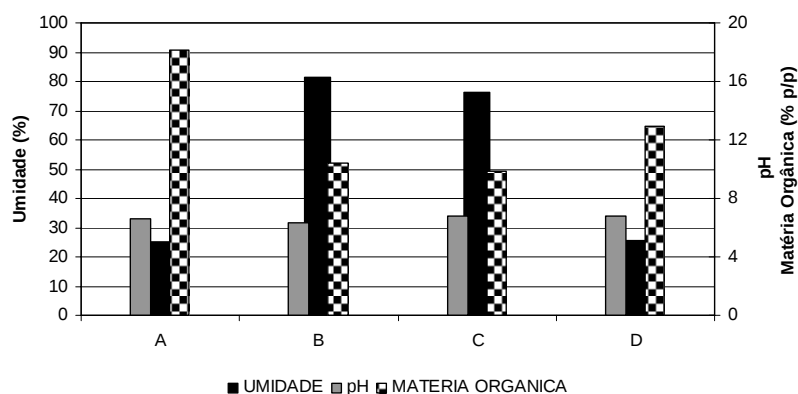


Figura 2: Teores de umidade, matéria-orgânica e valores de pH determinados nos pontos de amostragem.

Tabela 2. Concentração de metais pesados para as diferentes amostras de solo analisadas

Pontos de Amostragem	Elementos Pesados (mg/Kg)				
	V	Ni	Cu	Cd	Pb
Ponto A	145,30	102,10	600,20	3,32	129,50
Ponto B	31,38	48,83	383,80	2,14	182,20
Ponto C	36,75	55,40	356,00	2,44	183,80
Ponto D	180,20	109,30	684,50	3,16	528,10

O teor de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e as concentrações dos compostos de diferentes números de carbono determinadas nas amostras estudadas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Teor de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) nas diferentes amostras de solo estudadas

Composto	Concentração (µg/Kg)			
	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
C10	ND	ND	ND	1412,2
C11	ND	ND	ND	2417,5
C12	ND	ND	ND	3366,5
C13	ND	ND	ND	7343,1
C14	ND	ND	ND	10427,1
C15	ND	ND	ND	9790,8
C16	ND	ND	ND	10419,4
C17	ND	ND	2820,5	11143,7
Pristano	ND	3328,7	2428,3	12984,8
C18	ND	ND	2443,0	7130,7
Fitano	ND	ND	ND	7316,5
C19	2025,3	ND	6100,9	10945,6
C20	ND	3081,3	3037,6	4205,9
C21	ND	ND	ND	7520,2
C22	2384,9	ND	ND	5108,3
C23	1927,0	4197,2	3637,3	4389,7
C24	1434,3	6911,8	5861,8	3010,8
C25	2830,2	ND	3869,1	9173,0
C26	2706,2	4037,9	3873,5	11578,2
C27	3909,8	ND	ND	4952,2
C28	ND	ND	ND	3858,9
C29	2531,2	3115,3	3422,4	ND
C30	ND	7682,1	20202,0	16605,7
C31	5394,9	6686,4	ND	ND
C32	1832,2	ND	ND	ND
C33	ND	ND	5873,5	7681,5
C34	2920,8	3776,4	3655,0	1805,5
C35	ND	ND	ND	ND
C36	ND	ND	ND	4015,5
Total n-alcanos	29896,7	42817,0	67224,9	178603,9
HRP	158075,4	309251,0	330472,2	411182,2
MCNR	5704006,3	8700058,9	8732830,3	8468828,3
Htp	5862081,7	9009309,9	9063302,5	8880010,5

ND – Não Detectado; HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo; MCNR - Mistura Complexa Não Resolvida; HTP - Hidrocarbonetos Totais de Petróleo.

O teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e as concentrações dos 16 compostos considerados mais tóxicos pela EPA (Environmental Protection Agency) determinadas nas diferentes amostras estudadas estão apresentadas na Tabela 4.

Na Figura 3 estão representadas as análises das diferentes populações microbianas pesquisadas nas amostras de solo. A partir das raízes das duas espécies vegetais coletadas no sítio contaminado (nos pontos C e D) foram isoladas 15 espécies bacterianas e 9 espécies de fungos. As raízes da gramínea retirada do ponto C foram isoladas 8 espécies bacterianas e 2 espécies de fungos. Já as raízes do arbusto retirado do ponto D foram isoladas 7 espécies bacterianas e 7 espécies de fungos. Todas as culturas foram mantidas em tubo inclinado à 4°C. A presença desse tipo de microrganismo indica a possibilidade do uso dessas espécies vegetais na tecnologia chamada rizodegradação (Susarla, 2002).

A partir dos resultados obtidos, o solo de *Landfarming* colhido no ponto D foi escolhido para condução dos experimentos de fitorremediação. A análise granulométrica do solo proveniente do ponto D está apresentada na Tabela 5.

A partir de então seguiram-se os experimentos de fitorremediação. Para tanto, as sementes de girassol foram colocadas nos vasos no dia 6 de março de 2009 e o percentual de germinação de cada cultivar está apresentado na Figura 4. Os dados referentes a temperatura do solo e do ar ao longo dos ensaios estão na Figura 5, assim como as médias dos tamanhos das mudas plantadas nos dois solos. Na Figura 6 estão apresentados os pesos úmidos das diferentes partes dos vegetais assim como o número de folhas.

Tabela 4: Teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) nas diferentes amostras de solo estudadas

Composto	Concentração (µg/Kg)			
	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
Naftaleno	27,57	164,81	17,46	161,46
Acenaftileno	29,83	45,58	60,81	38,39
Acenafteno	ND	64,67	8,12	116,97
Fluoreno	ND	45,00	ND	96,61
Fenantreno	112,59	167,89	187,48	450,06
Antraceno	119,1	223,91	178,91	240,46
Fluoranteno	ND	ND	ND	ND
Pireno	157,45	208,53	195,01	544,81
Benzo(a)antraceno	387,26	930,60	1164,10	473,36
Criseno	381,71	841,30	1381,57	839,15
Benzo(b)fluoranteno	129,41	ND	ND	321,05
Benzo(k)fluoranteno	106,99	ND	ND	275,54
Benzo(a)pireno	585,36	1305,79	2283,56	2966,49
Indeno(1,2,3-cd)pireno	270,60	275,38	310,26	423,88
Dibenz(a,h)antraceno	176,51	99,76	199,19	267,25
Benzo(g,h,i)perileno	607,11	410,77	206,21	105,04
HPA total	2598,51	4320,45	5729,54	5935,44

ND – Não Detectado

Tabela 5: Análise granulométrica do solo proveniente do ponto D.

Composição Granulométrica (%) (Escala ABNT)					
Argila	Silte	Areia			Pedregulho
		Fina	Média	Grossa	
2	33	23	18	11	13

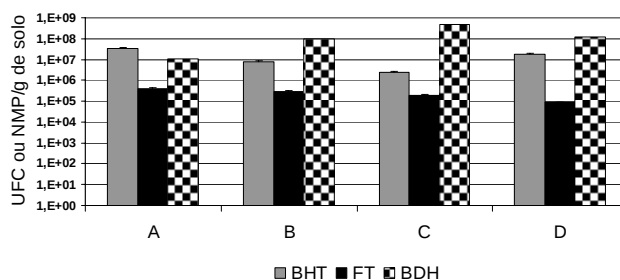


Figura 3: Análise microbiológica das diferentes amostras de solo (FT - fungos totais; BHT - bactérias heterotróficas totais; UFC - unidades formadoras de colônia; NMP – número mais provável).

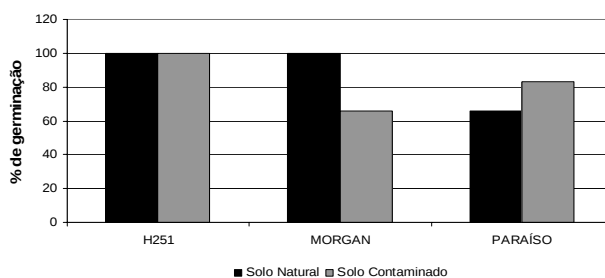


Figura 4: Percentual de germinação dos cultivares de girassol em solo natural e contaminado.

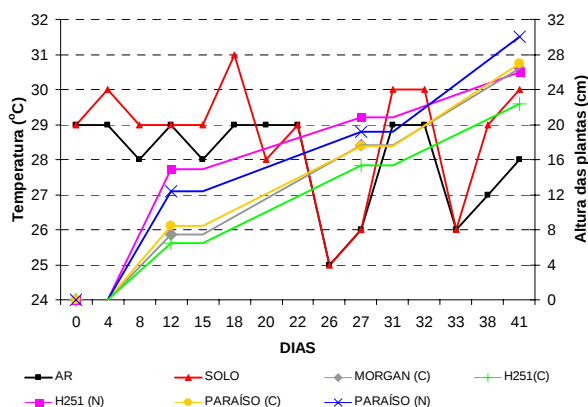


Figura 5: Variação das temperaturas do ar e solo e média das alturas das mudas dos diferentes cultivares de girassol cultivados em solo natural e contaminado ao longo dos 41 dias de experimento (C – Solo Contaminado e N – Solo Natural).

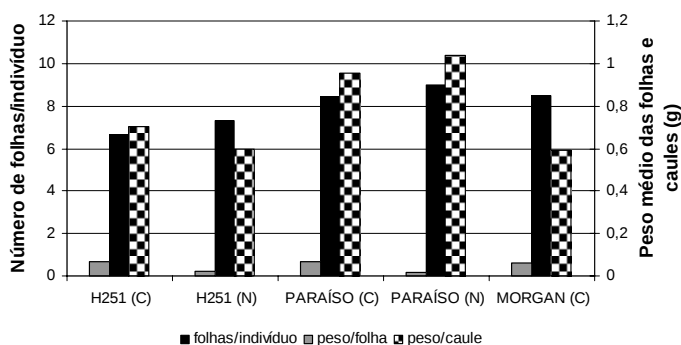


Figura 6: Variação do número de folhas e peso médio das folhas e talos por indivíduo de cada cultivar de girassol ao final dos experimentos (C – Solo Contaminado e N – Solo Natural).

Os teores de umidade e matéria orgânica variaram de acordo com a amostra de solo utilizada (Figura 2). De um modo geral, o solo proveniente do ponto D apresenta os maiores teores metais pesados e hidrocarbonetos (Tabelas 3 e 4). Observando a Figura 3, pode-se evidenciar a presença de altas concentrações de bactérias hidrocarbonoclásticas em todas as amostras de solo, o que pode incrementar a capacidade fitorremediadora dos vegetais, uma vez que os exudatos das plantas são utilizados pelas bactérias como fonte de nutrientes e as bactérias, por sua vez, facilitam a absorção dos contaminantes pelos vegetais (Susarla, 2002). Quando comparado ao perfil observado em solo não contaminado, o cultivar MORGAN foi o único a apresentar percentual de germinação inferior em solo contaminado (Figura 4). Ao fim dos 41 dias, o cultivar PARAÍSO apresentou maior crescimento que os demais, tanto em solo contaminado quanto em solo natural (Figura 5). Já, a quantidade de massa úmida da parte aérea dos cultivares de girassol variou de acordo com o solo nos quais foram cultivados (Figura 6).

Conclusões

- Houve variação nas concentrações de contaminantes nos diferentes pontos da célula do sistema *Landfarming*;
- Os diferentes cultivares de girassol se comportaram distintamente quando cultivados em solo contaminado por hidrocarbonetos e metais pesados se comparados ao perfil observado em solo normal;
- A taxa de germinação das sementes do cultivar H251 não se alterou do solo natural em relação ao solo contaminado;
- O cultivar PARAÍSO apresentou maior crescimento que os demais quando cultivado em solo contaminado;

Agradecimentos

À FINEP, ANP e PETROBRAS pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater., 21a. edição, 2005.

DINARDI, A.L; FORMAGI, V.M.; CONEGLIAN, C.M.R.; de BRITO N.N.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S. & PELEGRINI, R. **Fitorremediação**.III Fórum de Estudos Contábeis, 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical /Chemical Methods, 2a. edição (revista), 1984.

EPA 3550B – Extraction method for organic compounds: ultrasonic extraction - In CD: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. Vol I-B Environmental Protection Agency. 1996.

EPA 3540C – Soxhlet extraction - In CD: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. Vol I-B Environmental Protection Agency. 1996.

EPA 3630C – Silica gel cleanup. In CD: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. Vol I-B Environmental Protection Agency. 1996.

EPA 3510C - Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction. In CD: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. Vol I-B Environmental Protection Agency. 1996.

EPA 8015B –Nonhalogenated Organics Using CG/FID. In CD: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory Manual. Vol I-B Environmental Protection Agency. 1996.

EPA 8270C – Semivolatile organic compounds by gas. chromatography/mass spectrometry (CG/MS). In CD: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. Vol I-B Environmental Protection Agency. 1996.

EPA 8260C – Volatile organic compounds by gas cromatography/mass spectrometry (CG/MS). In CD: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods.

JARAMILLO, I. R. **Fundamentos teóricos-práticos de temas selectos de la ciencia del suelo.** Universidade Autónoma Metropolitana, México, 1996.

KHAN, A.G.; KUEK, C, CHAUDHRY, T.M.; KHOO, C.S; HAYES, W.J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. **Chemosphere**, vol. 41, p.197-207, 2000.

OLIVEIRA, D.M.; CARA, D.V.C.; XAVIER, P.G.; SOBRAL, L.G.S.; LIMA, R.B. & ALMEIDA, A.L. **Fitorremediação: o estado da arte.** Série Tecnologia Ambiental. CETEM, Ministério da Ciência e Tecnologia, 34 p., 2006.

PEREIRA, J.O. *Fungos Endofíticos dos Hospedeiros Tropicais.* Tese de Doutorado, ESALQ. Piracicaba, São Paulo. 104p, 1993.

PRASAD, M.N.V. Sunflower (*Helinathus annuus* L.) - A potential crop for environmental industry. **HELIA**, 30, Nr. 46, p.p. 167-174, 2007.

ROBINSON, B.; FERNANDEZ, J. E.; MADEJÓN, P.; MARAÑHÓN, T.; MURILLO, J. M.; GREEN, S.; BRENT, C. Phytoextraction: an assessment of biochochemical and economic viability. **Plant and Soil**, vol. 249, p.117-125, 2003.

SUSARLA, S.; MEDINA, V.F.; MCCUTCHEON, S.C. Phytoremediation: An Ecological Solution to Organic Chemical Contamination. **Ecological Engineering**, v. 18, p. 647-658, 2002.

VOLPON, A. G. T., VITAL, R. L., CASELLA, R. C., 1998. Método NMP em microescala para contagem de microrganismos consumidores de hidrocarbonetos. Comunicação Técnica SEBIO N.06/98.