

## 4

### **Apresentação e Discussão dos Resultados**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os dados provenientes dos ensaios com as esferas de vidro e com o solo residual indeformado.

#### **4.1.**

##### **Esferas de Vidro**

A delineação do perfil de ensaio das esferas de vidro foi realizada com base nos resultados dos testes experimentais. Nesta seção serão apresentadas as principais observações que levaram a escolha não só das dimensões da coluna como também das metodologias de adensamento e de drenagem. Os resultados estão apresentados sob a forma de gráficos e de tabelas nos Apêndices 1 e 2 deste trabalho. A avaliação do comportamento e da mobilidade do óleo mineral nos ensaios de contaminação também se encontra apresentada nesta seção 4.1.

##### **4.1.1.**

##### **Definição da Metodologia de Ensaio**

A delineação do desenho experimental baseou-se não só nos resultados obtidos como também na observação de quesitos como a repetitividade e a praticidade na execução.

##### **4.1.1.1.**

##### **Altura da Coluna de Acrílico**

A partir da execução de alguns testes foi possível observar que a franja capilar não variou com a altura da coluna. Portanto, aumentando a altura da coluna, a área de interesse de estudos também seria ampliada, de forma que, ao final dos testes, optou-se por trabalhar com uma coluna de 40cm.

#### **4.1.1.2.**

##### **Diâmetro Interno da Coluna de Acrílico**

Optou-se por utilizar a coluna de menor diâmetro interno, uma vez que reproduzia com maior precisão uma situação 1D, além de apresentar a facilidade de trabalhar com segmentos.

#### **4.1.1.3.**

##### **Base da Coluna de Acrílico**

A base que permitiu maior drenagem e teve maior funcionalidade foi a tela de fundo de peneira com morim, sendo utilizada em todos os ensaios, à exceção dos testes de drenagem com tubo em que foi utilizada a base de tarugo de PVC.

#### **4.1.1.4.**

##### **Adensamento das Esferas de Vidro**

Além de se mostrar mais prático em sua execução, o adensamento da coluna inteira apresentou uma franja capilar menor e uma distribuição da água no solo mais homogênea do que nos ensaios em que o adensamento se deu camada por camada.

#### **4.1.1.5.**

##### **Drenagem**

A drenagem natural se deu mais lentamente do que os outros tipos de drenagem testados. A distribuição da água no solo não foi muito homogênea, havendo uma nítida concentração da mesma nos segmentos inferiores. A altura da franja capilar do solo neste caso se mostrou bem maior do que nos outros tipos de drenagem.

A bomba de sucção se mostrou eficaz na drenagem da franja capilar do solo. No entanto, houve grande dificuldade de controlar a sucção aplicada em um mesmo ensaio e entre diferentes ensaios, não sendo mantida uma sucção padrão.

Ademais, acredita-se que sucções elevadas eventualmente mudem o arranjo dos grãos no solo.

Os resultados obtidos nos testes de drenagem com areia e com tubo foram os que mais se aproximaram do que se pretendia ao iniciar o desenvolvimento da metodologia dos ensaios com as esferas de vidro. No intuito de facilitar a escolha da metodologia mais adequada para o presente trabalho, foram realizadas análises estatísticas – análise de variância (ANOVA fator único) - utilizando uma ferramenta do Excel. Entretanto, não foram encontradas diferenças significativas entre a utilização dos dois métodos isoladamente, ou seja, nos dois tipos de drenagem os resultados entre ensaios e entre segmentos de coluna puderam ser considerados estatisticamente iguais, provando que houve grande repetitividade nos dois casos. Portanto, optou-se por utilizar a drenagem com areia, já que esta se mostrou rápida e efetiva, além de muito menos dependente da ação humana do que a drenagem com o tubo, transmitindo maior segurança e confiabilidade.

#### 4.1.2.

#### TPH

No intuito de avaliar a mobilidade de um óleo mineral em solo arenoso inerte, foram realizados oito ensaios de contaminação das esferas de vidro.

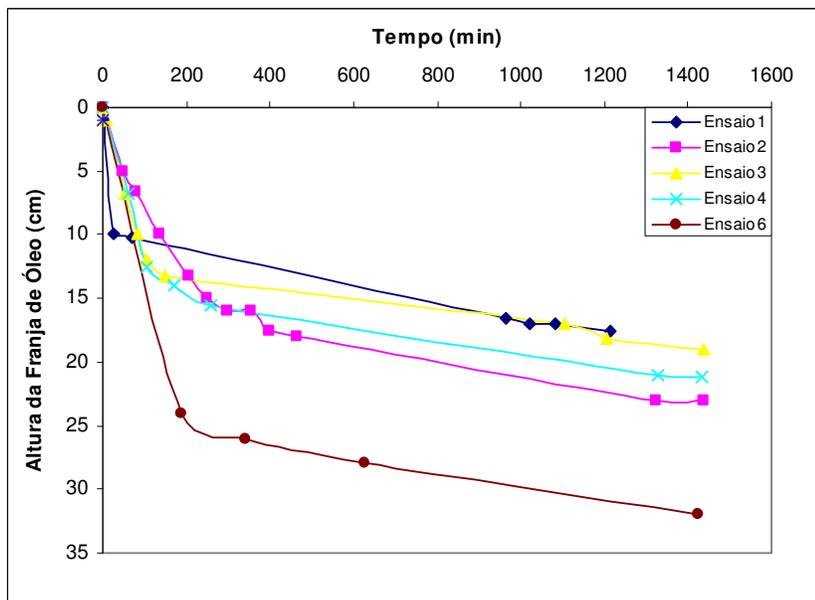


Figura 4.1 – Avanço da frente de contaminação do óleo mineral nos diferentes ensaios.

A figura 4.1 mostra a evolução da frente de contaminante nos diferentes ensaios ao longo do tempo. Os ensaios 5, 7 e 8 não passaram por esta etapa de monitoramento.

Observou-se que os quatro primeiros ensaios tiveram uma evolução bastante semelhante, sendo que o sexto ensaio se diferenciou pelo fato de o óleo atingir maiores profundidades no mesmo intervalo de tempo.

De acordo com Halmemies (2003), os solos arenosos constituem o tipo de solo mais vulnerável a contaminações, uma vez que a velocidade de percolação dos contaminantes neste meio pode atingir valores elevados se comparados a outros tipos de solos. Portanto, no caso de derramamentos são necessárias ações rápidas de modo a minimizar suas conseqüências.

De uma maneira geral a frente de contaminação neste estudo atingiu profundidades de até 20 cm em apenas 24 horas. Entretanto os resultados plotados no gráfico são provenientes da análise visual do avanço da frente de contaminação, havendo grandes possibilidades de se estar subestimando o avanço real da mesma, principalmente levando em consideração que foi utilizado um cap metálico para evitar o efeito de borda e direcionar o fluxo de contaminante para o interior da coluna.

Desta forma, foram realizadas análises por extração e determinação gravimétrica de TPH de amostras de cada segmento monitorado a fim de estimar a concentração de óleo nas mesmas.

A tabela 4.1 mostra estes resultados. Os segmentos sete e oito não foram analisados, pois se encontraram completamente saturados e sem contaminação visível. De qualquer forma, estes segmentos não seriam considerados por constituírem a franja capilar do solo.

Ensaio	Concentração em PPM de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo								Media
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Col 01	4758,10	12161,83	15395,96	17050,00	13465,35	23732,51	37452,34	x	17716,58
Col 02	4018,96	3902,69	3758,36	4577,08	5124,57	3031,72	3504,50	347,16	3533,13
Col 03	1928,65	3047,01	7781,12	6188,74	3597,01	2996,31	2440,15	893,26	3609,03
Col 04	646,12	5024,93	5528,28	3559,78	4310,80	3581,99	4840,45	1954,94	3680,91
Col 05	x	3787,70	293,54	1724,56	5353,44	11133,58	8406,71	x	5116,59
Col 06	x	199,40	1319,87	694,17	1938,48	8018,42	8067,73	x	3373,01
Col 07	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Col 08	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Tabela 4.1 – Contaminação em PPM dos segmentos de coluna nas várias repetições do ensaio.

No momento de abertura das colunas pôde ser observada a presença de “*fingers*” caracterizando a descida do contaminante. Conforme esperado, a utilização do cap metálico delimitando a área contaminada foi bem sucedida, não tendo sido notada a ocorrência de efeito de borda.

Não foi possível extrair a umidade de cada segmento de solo. No entanto, os ensaios realizados nos testes para definir a metodologia forneceram dados suficientes para que se tivesse uma noção da distribuição da água no solo ao longo da coluna, anteriormente à contaminação. Acredita-se que, neste caso, esteja ocorrendo algo muito semelhante, porém existe a possibilidade de o óleo estar deslocando o ar e a água existentes nos vazios do solo ao migrar para os segmentos inferiores.

A figura 4.2 ilustra graficamente os resultados mostrados na tabela 4.1.

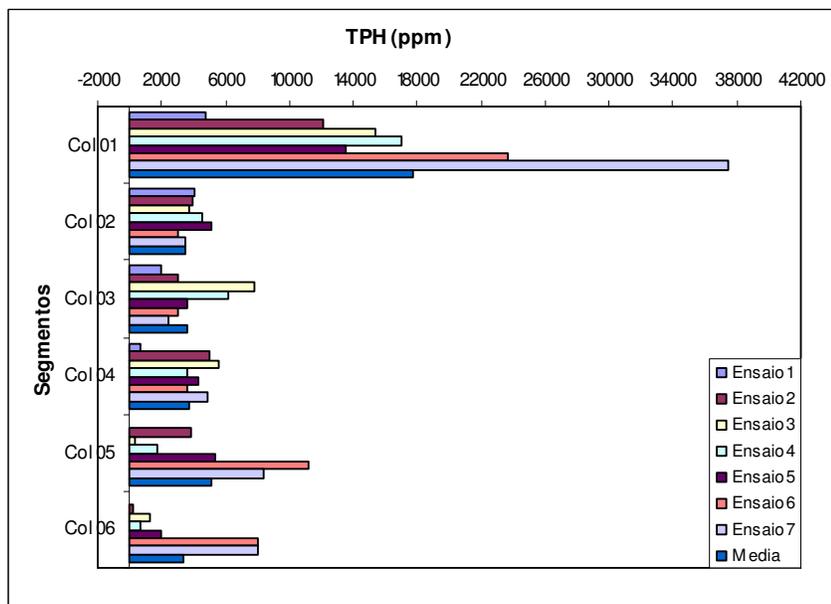


Figura 4.2 – Contaminação em PPM em cada segmento de solo artificial na coluna.

A contaminação maior se deu no primeiro segmento das colunas e os valores obtidos entre ensaios tiveram uma variação considerável somente no sétimo ensaio. A contaminação atingiu, neste segmento, um valor médio de 18.000 ppm.

A contaminação dos outros segmentos não variou muito, ficando na faixa de 4.000 ppm e indicando que, em um intervalo de tempo de 24hs, o óleo não só se

distribuiu bastante homogeneamente como também atingiu 30cm de profundidade.

A tabela 4.2 apresenta os resultados em gramas de óleo por segmento.

Ensaio	massa de óleo por segmento (g)								Media
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Col 01	1,01	2,62	3,44	3,65	3,04	5,36	8,85	x	4,00
Col 02	0,88	0,84	0,82	1,00	1,11	0,66	0,71	0,07	0,76
Col 03	0,41	0,66	1,69	1,36	0,77	0,64	0,54	0,19	0,78
Col 04	0,14	1,08	1,24	0,76	0,94	0,78	0,99	0,42	0,79
Col 05	x	0,85	0,06	0,38	1,18	2,45	1,87	x	1,13
Col 06	x	0,04	0,28	0,15	0,42	1,74	1,81	x	0,74
Col 07	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Col 08	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Tabela 4.2 – Massa de óleo em gramas por segmento da coluna nos diferentes ensaios.

A figura 4.3 ilustra graficamente os resultados apresentados na tabela 4.2.

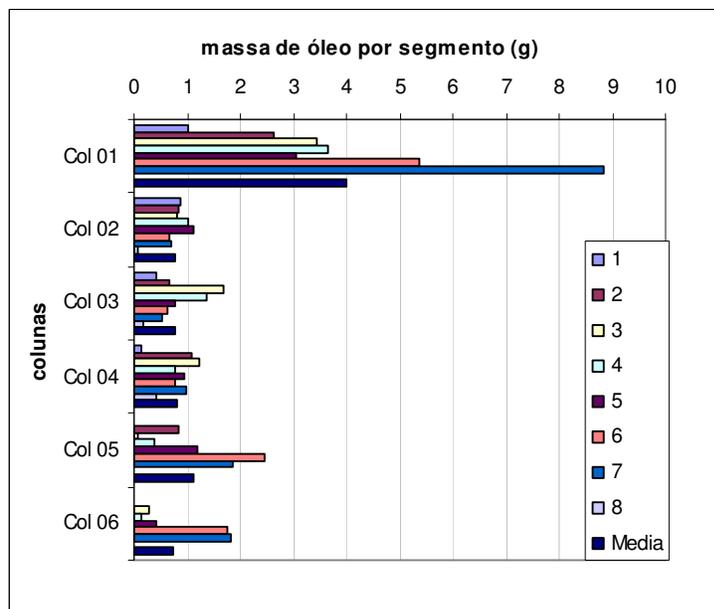


Figura 4.3 – Contaminação expressa em gramas de óleo por segmento.

Uma outra forma de apresentar os resultados é sob a taxa de contaminação, ou seja, a contaminação em gramas de óleo final dividida pela contaminação em gramas de óleo inicial no topo da coluna. Desta forma é possível ter uma noção de quanto da contaminação inicial, a contaminação de cada segmento representou.

A tabela 4.3 mostra os resultados em termos de percentuais com relação à contaminação inicial.

Ensaio	[óleo final (g) / óleo inicial (g)]*100								Media
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Col 01	1,70	4,38	6,06	6,00	5,14	9,56	15,90	x	6,96
Col 02	1,48	1,41	1,45	1,65	1,87	1,17	1,27	0,13	1,30
Col 03	0,70	1,11	2,96	2,24	1,30	1,15	0,97	0,33	1,35
Col 04	0,24	1,80	2,19	1,25	1,58	1,39	1,79	0,74	1,37
Col 05	x	1,43	0,11	0,63	1,99	4,36	3,36	x	1,98
Col 06	x	0,07	0,49	0,24	0,71	3,11	3,25	x	1,31
Col 07	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Col 08	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Tabela 4.3 – Contaminação normalizada dos segmentos da coluna de solo artificial.

A figura 4.4 ilustra graficamente os resultados apresentados na tabela 4.3.

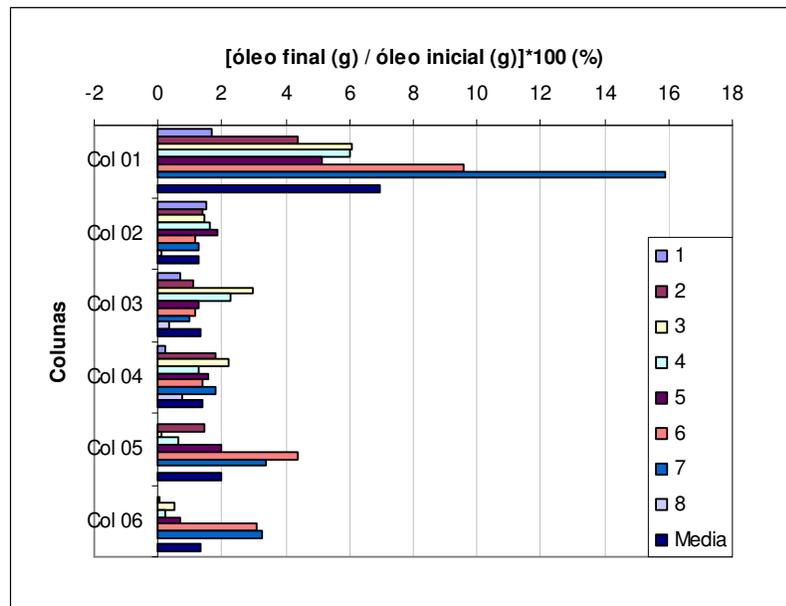


Figura 4.4 – Concentração de óleo normalizada nas diferentes repetições de ensaios de contaminação.

#### 4.1.3.

#### Ressonância Magnética (RMN)

As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas somente para alguns dos ensaios, no intuito de relacionar a concentração de compostos alifáticos e aromáticos encontrada em cada segmento no final da contaminação

com suas respectivas concentrações no início do monitoramento (figuras 4.5 e 4.6).

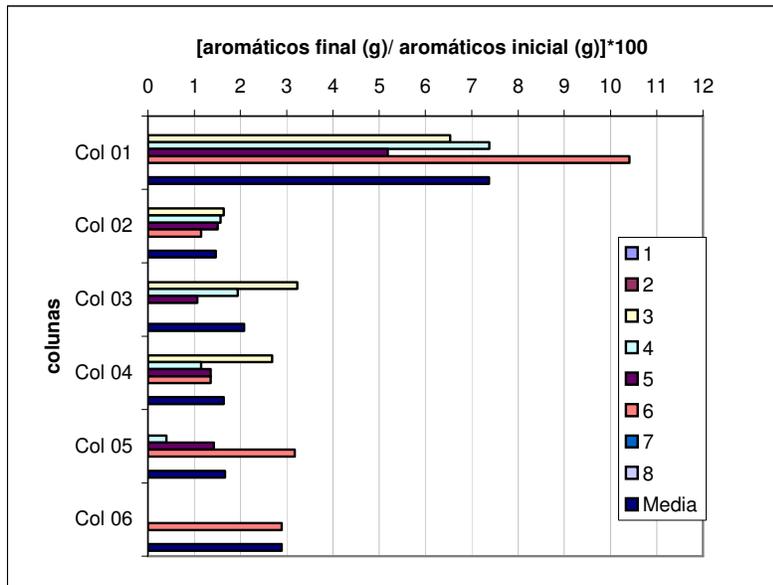


Figura 4.5 – Concentração normalizada dos compostos aromáticos do óleo mineral estudado nos diferentes segmentos da coluna.

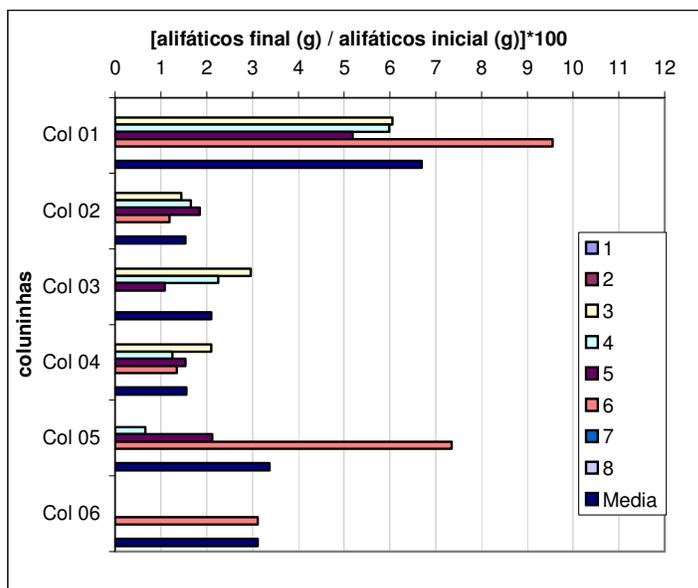


Figura 4.6 – Concentração normalizada de alifáticos.

Os valores em termos percentuais variaram entre 1% e 10%. Conforme esperado, a maior concentração de compostos alifáticos se deu no segmento de coluna mais próximo à fonte de contaminação, ou seja, o primeiro. Nos segmentos subsequentes, a contaminação por estes compostos se manteve aproximadamente constante, não havendo variações significativas na distribuição de alifáticos. No entanto, é importante ressaltar que nestes segmentos a concentração normalizada foi muito baixa, atingindo um valor máximo de apenas 3%.

A figura 4.7 ilustra graficamente as médias de concentração normalizada de alifáticos e de aromáticos.

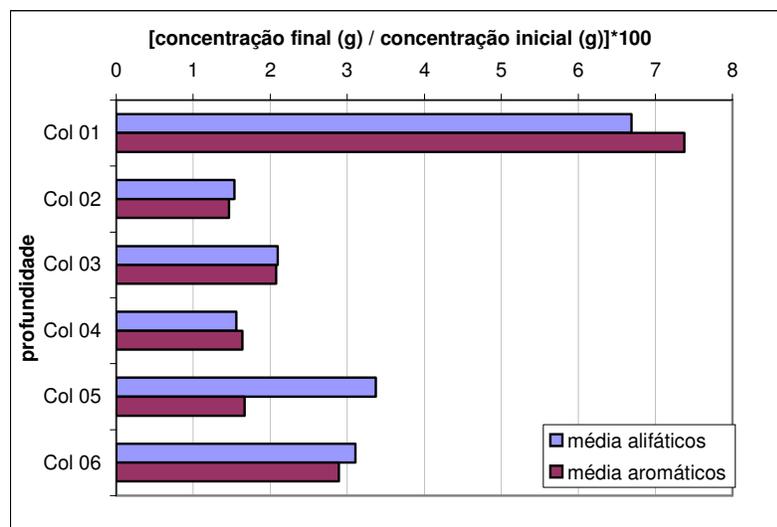


Figura 4.7 – Resumo das concentrações normalizadas médias de compostos aromáticos e alifáticos.

Alifáticos e aromáticos apresentaram concentrações semelhantes em um mesmo segmento, indicando que ao longo da migração parece não ter havido variações significativas na composição do óleo. Entretanto, os resultados sugerem que os compostos aromáticos tiveram mobilidade ligeiramente maior do que os alifáticos no primeiro segmento. No segundo, terceiro e quarto segmentos os compostos se apresentaram nas mesmas proporções com relação às suas concentrações no topo da coluna. Nos dois últimos segmentos os compostos alifáticos encontraram-se em proporções ligeiramente maiores. Por representarem a maior parcela dos compostos do óleo em questão, os alifáticos apresentaram maiores concentrações em gramas em todos os segmentos.

## 4.2.

### Ensaio com Solo Residual Indeformado

A atenuação natural de um óleo mineral na feição areno-siltosa de um solo residual indeformado originário do campo experimental de Duque de Caxias foi monitorada durante um período de 157 dias. Conforme descrito anteriormente, foram montadas 20 colunas de solo indeformado com alturas variáveis de acordo com a tabela 4.4.

	Coluna	Tempo (dias)	Altura (cm)
Com Refletor	1R	7	10
	2R	19	10
	3R	28	10
	4R	47	15
	5R	57	15
	6R	69	15
	7R	78	15
	8R	113	15
	9R	127	20
	10R	157	20
Sem Refletor	1S	7	10
	2S	19	10
	3S	28	10
	4S	47	15
	5S	57	15
	6S	69	15
	7S	78	15
	8S	113	20
	9S	127	20
	10S	157	20

Tabela 4.4 – Altura das colunas de solo indeformado alocadas para cada intervalo de tempo monitorado.

Para cada intervalo de tempo monitorado, foram alocadas duas colunas: uma sob a influência de refletores e outra em condições naturais de temperatura. Por conta das diferentes alturas das colunas de solo indeformado e do fato de as amostragens serem sacrificiais, o monitoramento do terceiro segmento somente se deu a partir do 47º dia de ensaio, quando foram abertas as primeiras colunas de 15cm. De maneira semelhante, o quarto segmento das colunas teve o início de seu monitoramento a partir dos dias 113 e 127 nas colunas sem refletor e com refletor, respectivamente.

Portanto, não há dados suficientes referentes às análises químicas e microbiológicas para discorrer a respeito da influência do solo na distribuição e na degradação do contaminante nos dois últimos segmentos da coluna ao longo de todo o monitoramento. A análise dos gráficos será realizada somente levando em consideração os resultados provenientes de dados reais e não de extrapolações.

As análises de TPH e de atividade degradadora total foram executadas no dia de abertura das colunas. Os resultados apresentados nesta seção foram dispostos de formas variadas de modo a facilitar a compreensão dos dados. Estes serão interligados no intuito de comprovar a hipótese inicial de que os microrganismos do solo têm papel fundamental na degradação de hidrocarbonetos de petróleo.

#### **4.2.1.**

##### **Atividade Degradadora Total**

A atividade degradadora total da microbiota do solo foi determinada pelo método de medida de hidrólise de diacetato de fluoresceína (FDA), conforme descrito no Capítulo 03, referente a Materiais e Métodos. As medidas foram realizadas ao longo de todo o monitoramento. Os gráficos apresentam-se na mesma escala de modo a facilitar a comparação visual entre os resultados. As barras de erro verticais representam mais ou menos os desvios padrões entre as triplicatas de cada ponto monitorado.

#### **4.2.1.1.**

##### **Atividade Degradadora Total (com refletor)**

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das análises microbiológicas através da comparação entre os diferentes segmentos de coluna sob a ação dos refletores.

A tabela 4.5 representa os resultados das análises. As amostras têm a seguinte nomenclatura: o número inicial, x, diz respeito à ordem em que as colunas foram abertas; a letra R indica com refletor e os números subsequentes referem-se ao segmento monitorado. O número 1 indica o primeiro segmento de 5cm das colunas. O número 2, por sua vez, os 5cm subsequentes e assim por

diante. As amostras referentes aos diferentes segmentos de solo das colunas representam amostras compostas, desprezando as bordas de forma a diminuir o erro. A coluna *Id* da tabela diz respeito à identidade da amostra. No intuito de facilitar a numeração foi estipulado um código a ser usado no lugar da nomenclatura supracitada. A coluna *dias*, por sua vez, informa os intervalos de tempo em que as colunas foram abertas.

A tabela é um resumo dos dados e apresenta os resultados em termos de média das triplicatas de cada amostra ( $\mu\text{g/g/min}$ ). A coluna desvio padrão refere-se ao desvio entre triplicatas e a coluna  $DP/Méd*100$  mostra as relações em termos percentuais entre os desvios padrões e as médias obtidas para cada intervalo de tempo monitorado.

	Amostra	Id	dias	média	desvpad	DP/Med*100
		ini	x	0	0,20678	0,04837
Com Refletor	1R1	x	7	0,45470	0,06720	14,78
	1R2	x	7	0,18058	0,15625	86,53
	2R1	1	19	0,32368	0,04245	13,11
	2R2	2	19	0,50449	0,07335	14,54
	3R1	5	28	0,09222	0,00987	10,70
	3R2	6	28	0,33908	0,01322	3,90
	4R1	11	47	0,02677	0,01725	64,44
	4R2	12	47	0,37192	0,04471	12,02
	4R3	40	47	0,61576	0,08793	14,28
	5R1	15	57	0,00872	0,00184	21,16
	5R2	16	57	0,02569	0,00951	37,00
	5R3	19	57	0,36577	0,03139	8,58
	6R1	21	69	0,06874	0,00936	13,61
	6R2	22	69	0,12738	0,01743	13,68
	6R3	38	69	0,16134	0,01321	8,19
	7R1	25	78	0,10538	0,00325	3,09
	7R2	26	78	0,39843	0,04793	12,03
	7R3	36	78	0,98654	0,12990	13,17
	8R1	29	113	0,04382	0,01404	32,04
	8R2	30	113	0,28873	0,07044	24,40
	8R3	31	113	0,39461	0,17352	43,97
	9R1	42	127	0,15585	0,02195	14,08
	9R2	43	127	0,73399	0,07957	10,84
	9R3	44	127	0,53732	0,03780	7,04
9R4	47	127	0,22119	0,02281	10,31	
10R1	50	157	0,08999	0,01961	21,80	
10R2	51	157	0,49367	0,06319	12,80	
10R3	52	157	0,74755	0,01397	1,87	
10R4	53	157	0,23475	0,02162	9,21	

Tabela 4.5 – Resultados da atividade degradadora total nos segmentos de solo das colunas sob influência de refletores durante os 157 dias de monitoramento.

Os valores tidos como iniciais foram obtidos a partir da análise de amostras de solo deformado retiradas do campo experimental de Duque de Caxias no dia da moldagem das colunas de solo indeformado. Portanto, devem ser tratados como aproximações da realidade para que se tenha um parâmetro de comparação para o ensaio propriamente dito.

Os resultados serão apresentados a seguir sob a forma de gráficos. Cada ponto representa uma coluna com abertura associada a um intervalo de tempo pré-determinado. Desta forma, assumindo como hipótese inicial o fato de todas as colunas serem iguais em termos de características físicas do solo, os pontos de dados no gráfico podem ser conectados como se fossem referentes a amostragens feitas em uma mesma coluna. Esta hipótese não leva em conta a característica determinante dos solos residuais jovens, cuja constituição é de materiais complexos e heterogêneos. A mesma hipótese será levada em consideração no caso das colunas que não se encontram sob influência de refletores.

A figura 4.8 apresenta os resultados relativos à atividade degradadora dos microrganismos ao longo de todo o monitoramento.

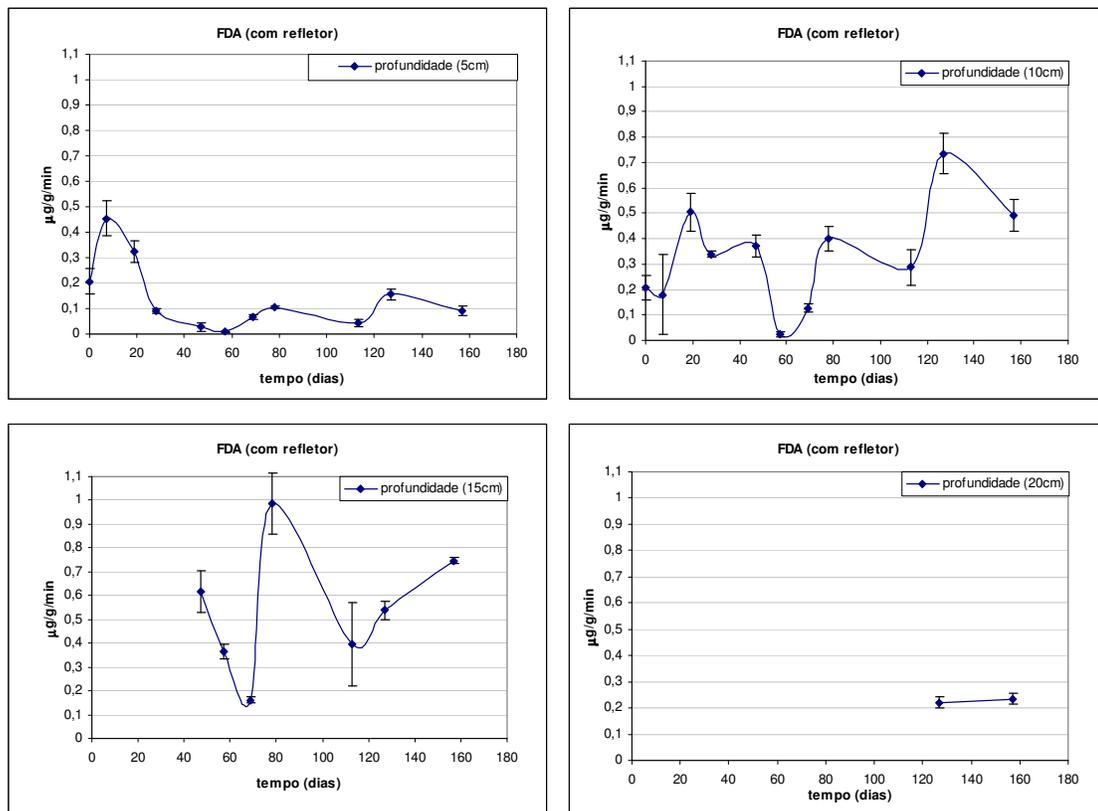


Figura 4.8 – Atividade degradadora total nos segmentos das colunas com refletor.

A atividade microbiana no primeiro segmento, além de ser a mais baixa, apresenta uma tendência a decair ao longo de todo o monitoramento. Tal fato pode se dever ao impacto do próprio contaminante na comunidade microbiana. Conforme será observado adiante, a contaminação por óleo se deu quase em sua totalidade neste segmento. A atividade inicial mais elevada pode estar relacionada com o aumento de temperatura causado pelos refletores. Eventualmente, variações na temperatura estimulam ou inibem a ação dos microrganismos.

No segundo segmento pôde-se notar uma variação considerável da atividade microbiana nos intervalos de tempo monitorados. Diferentemente do gráfico representativo do primeiro segmento das colunas, os valores de atividade foram mais altos, atingindo  $0,733 \mu\text{g/g/min}$  no dia 127.

A atividade degradadora no terceiro segmento das colunas parece ter se dado em ciclos. Verificou-se ainda que a ação dos microrganismos do solo neste segmento foi mais elevada, atingindo valores de até  $0,98 \mu\text{g/g/min}$ .

No quarto segmento das colunas não parece ter havido variações significativas na atividade microbiana nos últimos dias de monitoramento.

A figura 4.9 apresenta os resultados dos diferentes segmentos de solo das colunas em um mesmo gráfico.

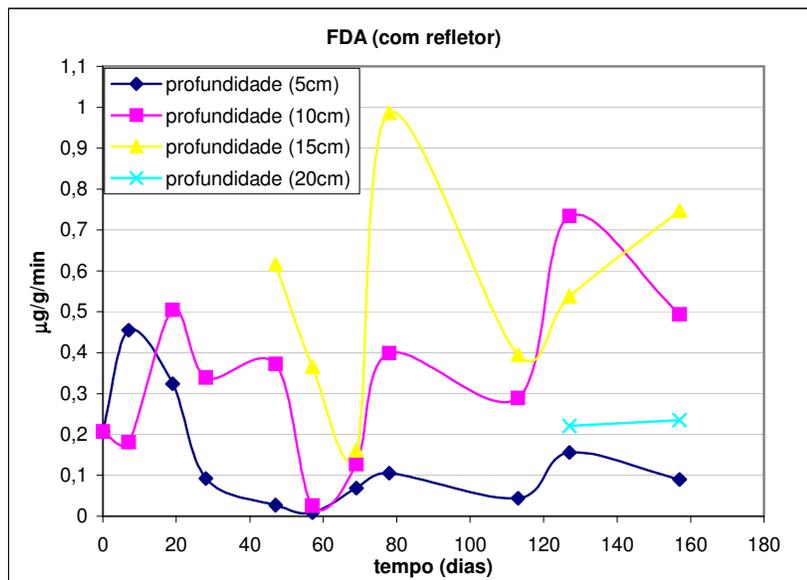


Figura 4.9 – Curvas representativas da atividade degradadora total nos diferentes segmentos plotadas em um mesmo gráfico.

Foi possível constatar a diferença de comportamento da atividade degradadora entre segmentos de solo. Os resultados sugerem que a atividade microbiana mais elevada no terceiro segmento indica que a população microbiana se adaptou bem à contaminação, biodegradando com eficiência o óleo mineral. Acredita-se que, como conseqüência, a menor toxicidade do contaminante para os microrganismos do solo e a maior disponibilidade de carbono também tenham contribuído para o aumento da atividade degradadora.

É possível que o óleo em concentrações elevadas preencha os vazios do solo, deslocando ar e água e prejudicando, conseqüentemente, a distribuição de oxigênio e nutrientes disponíveis para a população microbiana no primeiro e no segundo segmentos de solo. Ao que tudo indica, esta observação também se aplica ao caso das colunas sem refletores.

#### **4.2.1.2.**

##### **Atividade Degradadora Total (sem refletor)**

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das análises de FDA das colunas sob condições normais de temperatura.

A tabela 4.6 apresenta os resultados das análises de FDA, em termos de média entre triplicatas ( $\mu\text{g/g/min}$ ) das amostras referentes às colunas de solo indeformado sem refletor, ao longo do monitoramento.

A nomenclatura das amostras segue a mesma linha da conferida às amostras das colunas com refletor. No entanto, neste caso, a letra S refere-se à sem refletor.

Assim como no caso das colunas com refletor, os valores iniciais de atividade microbiana foram obtidos a partir da análise de amostras de solo deformado retiradas do campo experimental no dia da moldagem das colunas de solo indeformado.

	Amostra	Id	dias	média	desvpad	DP/Med*100
	<b>Sem Refletor</b>	ini	x	0	0,20678	0,04837
1S1		x	7	0,13125	0,02313	17,62
1S2		x	7	0,14913	0,06995	46,90
2S1		3	19	0,01797	0,00472	26,25
2S2		4	19	0,20791	0,02655	12,77
3S1		7	28	0,06232	0,01620	26,00
3S2		8	28	0,10701	0,00333	3,11
4S1		9	47	0,05737	0,00675	11,76
4S2		10	47	0,06865	0,05499	80,10
4S3		41	47	0,12325	0,02792	22,65
5S1		17	57	0,02201	0,00761	34,59
5S2		18	57	0,02138	0,01109	51,89
5S3		20	57	0,21078	0,02350	11,15
6S1		23	69	0,02589	0,01741	67,25
6S2		24	69	0,05562	0,01346	24,20
6S3		39	69	0,68119	0,09979	14,65
7S1		27	78	0,04580	0,00471	10,29
7S2		28	78	0,12561	0,00686	5,46
7S3		37	78	0,14454	0,01909	13,20
8S1		32	113	0,06257	0,01475	23,57
8S2		33	113	0,28459	0,08364	29,39
8S3		34	113	0,67404	0,10411	15,45
8S4		35	113	0,71017	0,04126	5,81
9S1		45	127	0,08982	0,01411	15,71
9S2		46	127	0,44544	0,04926	11,06
9S3		48	127	0,87021	0,09000	10,34
9S4		49	127	0,20011	0,01225	6,12
10S1		54	157	0,00128	0,00548	428,33
10S2	55	157	0,01648	0,00360	21,84	
10S3	56	157	0,75610	0,09885	13,07	
10S4	57	157	0,55485	0,05483	9,88118	

Tabela 4.6 – Resultados das análises de atividade microbiana das colunas sem refletor.

Os resultados observados na tabela 4.6 serão apresentados na figura 4.10 sob a forma de gráficos.

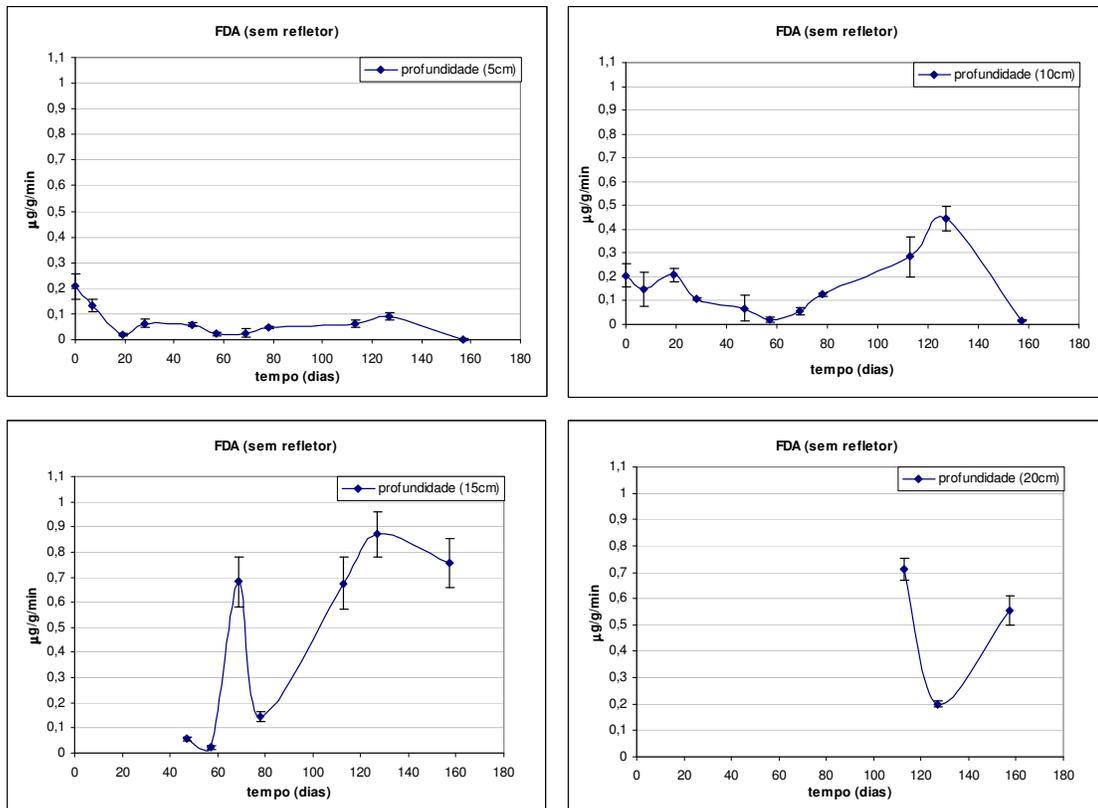


Figura 4.10 – Ilustração gráfica dos resultados das análises de atividade degradadora total dos microrganismos do solo nos diferentes segmentos das colunas sem refletor.

A atividade degradadora se manteve baixa ao longo de todo o monitoramento do primeiro segmento das colunas, ficando em sua grande maioria na faixa entre 0 e 0,1  $\mu\text{g/g/min}$ .

Assim como nas colunas com refletores, a atividade teve seus valores máximos no terceiro segmento, no entanto, neste caso, os valores referentes ao quarto segmento também representaram uma atividade microbiana mais alta.

Novamente os resultados foram todos dispostos em mesmo gráfico na figura 4.11.

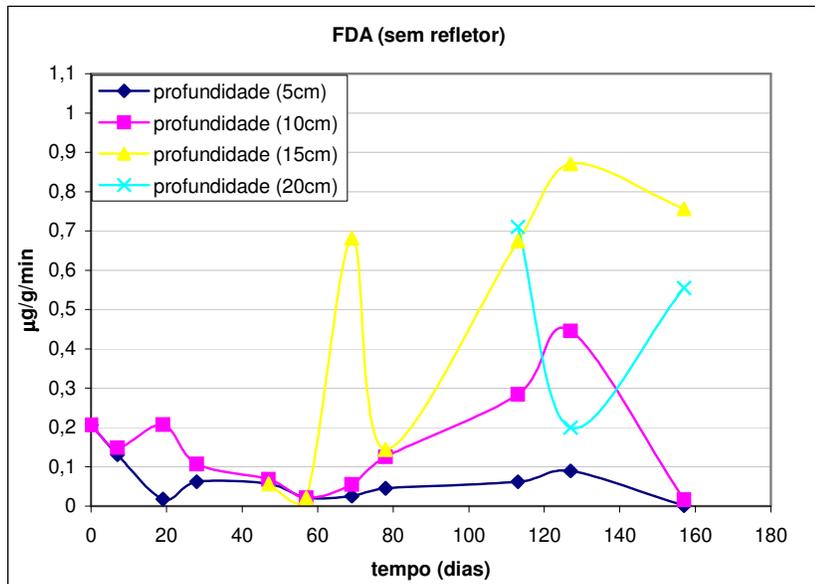


Figura 4.11 – Atividade microbiana dos segmentos de solo indeformado em um mesmo gráfico.

Comparativamente com os outros segmentos da coluna, o terceiro segmento apresentou valores de atividade degradadora bastante elevados, indicando a ocorrência do processo de biodegradação do contaminante. Acredita-se que a atividade mais baixa nos dois primeiros segmentos se deva à toxicidade do contaminante para a microbiota.

#### 4.2.1.3.

##### Atividade Degradadora Total (com refletor x sem refletor)

A fração orgânica do solo é constituída por uma mistura complexa de tecidos e substâncias que sofrem constantes transformações. Cerca de 98% do carbono orgânico do solo encontra-se como matéria orgânica morta. Da fração com vida, de 60 a 80% são compostos por microrganismos tais como fungos, bactérias, actinomicetos, leveduras e protozoários (Moreira & Siqueira, 2002).

Como os microrganismos reagem aos estímulos do meio em que estão inseridos, é de suma importância avaliar os fatores ambientais que não só caracterizam como também contextualizam o entendimento da distribuição e da função dos microrganismos da zona vadosa (Holden & Fierer, 2005).

Nesta seção serão discutidos e comparados os resultados da atividade microbiana das colunas com e sem refletor no intuito de avaliar a influência da temperatura na mesma.

Os gráficos serão apresentados na mesma escala, mostrando os dados referentes a um mesmo segmento nas duas condições de temperatura (figura 4.12).

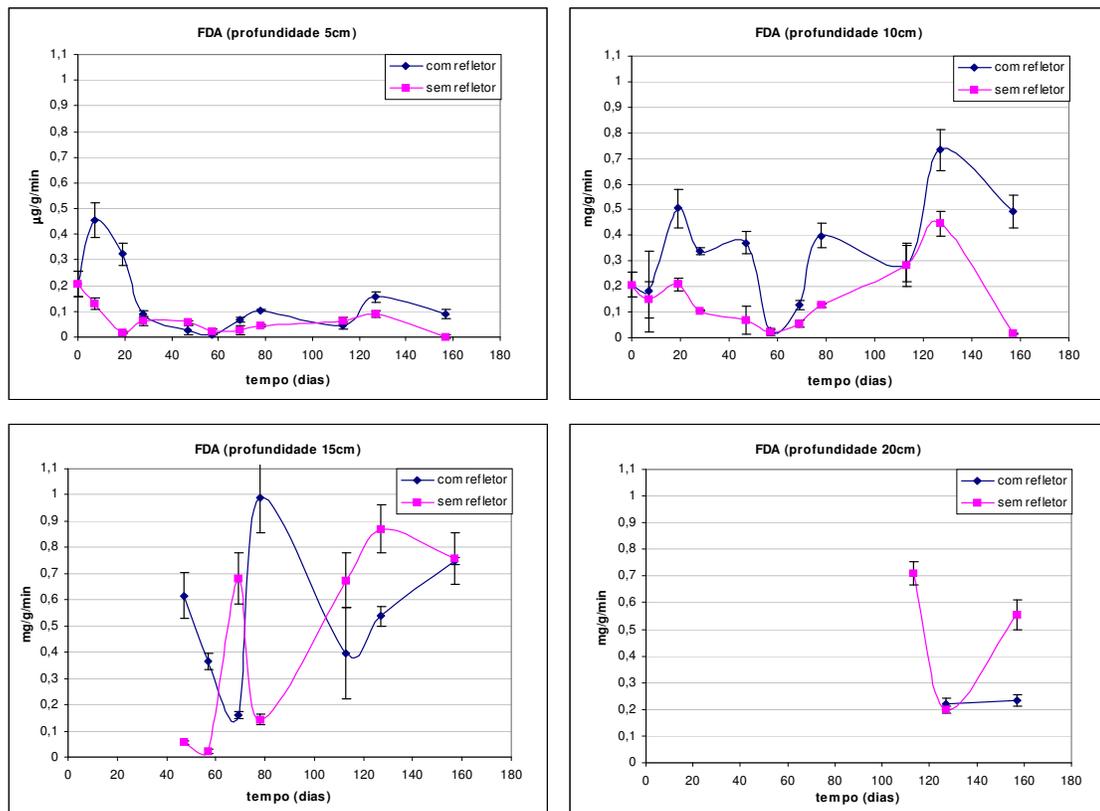


Figura 4.12 – Comparação da atividade degradadora total nas colunas com refletor e nas colunas sob condições normais de temperatura.

A curva representativa do terceiro segmento das colunas com refletor sugere a mesma tendência observada por Tapajós & Österreicher-Cunha et al. (2005) de a atividade microbiana se dar em ciclos.

Nos primeiros dias de monitoramento pôde ser observada uma grande diferença na atividade microbiana no primeiro segmento das colunas com e sem refletor. A atividade mais alta nas colunas com refletor parece indicar que, inicialmente, o aumento da temperatura teria um efeito estimulante nos microrganismos. Simultaneamente, a queda na atividade observada nas colunas sem refletor pode ser um indicativo do impacto do contaminante na comunidade

microbiana. O mesmo efeito pode ter ocorrido nas colunas com refletor, entretanto, este pode ter sido camuflado pelo efeito da temperatura que, neste caso, se sobrepôs ao da toxicidade do óleo. Foi observada visualmente a mudança na viscosidade do óleo no topo das colunas que sofreram o aumento de temperatura. Acredita-se que a menor viscosidade do óleo tenha não só facilitado sua migração pelos segmentos de solo como também aumentado sua biodisponibilidade.

De acordo com Holden & Fierer (2005), os microrganismos da zona vadosa são consideravelmente sensíveis a variações na temperatura e na disponibilidade de nutrientes, se comparados aos de solos superficiais. Tal fato poderia ser explicado pelas condições razoavelmente mais estáveis encontradas em solos profundos. Entretanto, passados os primeiros dias de monitoramento, a atividade enzimática nas colunas com refletor mostrou um comportamento bastante semelhante ao da atividade nas colunas sem refletor. Portanto, pode-se dizer que não houve diferenças significativas entre as atividades no primeiro segmento das colunas com e sem refletor.

Muito embora não tenha havido grandes variações na atividade microbiana no primeiro segmento, a atividade no segundo segmento das colunas com refletor se manteve, ao longo de todo o monitoramento, consideravelmente mais elevada do que a das colunas sem refletor, cuja microbiota estabilizou mais rapidamente, indo ao encontro do que fora observado por Holden & Fierer (2005). A atividade mais elevada está diretamente relacionada com a degradação, uma vez que os microrganismos são os responsáveis pela quebra de cadeias de carbono utilizando-os como substrato para seu metabolismo, como será discutido adiante. Ao que tudo indica a atividade degradadora mais elevada nas colunas com refletor estaria também associada ao aumento da temperatura. A influência dos refletores somente nos primeiros segmentos mostra o efeito “protetor” do solo.

Os valores de atividade microbiana obtidos para o terceiro segmento das colunas (com e sem refletor) apresentaram-se bastante elevados para os padrões encontrados por Tapajós & Österreicher-Cunha et al. (2005) em trabalho utilizando este mesmo solo. A atividade se deu em ciclos nos dois casos monitorados sendo, mais uma vez, os resultados relativos às colunas com refletor mais altos. Apesar de os pontos de máximo da curva do gráfico relativa às colunas sem refletores apresentarem um retardo temporal com relação às colunas com

refletores, o comportamento das curvas parece ter sido bastante semelhante. Ao que tudo indica, este retardo estaria sendo causado pelo efeito da temperatura nos microrganismos do solo.

Não foi possível realizar uma análise profunda do que ocorreu no comportamento da microbiota no quarto e último segmento das colunas. Para isto, seriam necessárias análises em intervalos de tempo intermediários. No entanto, pôde-se observar que a atividade enzimática nas colunas com refletores se manteve constante e mais baixa do que nas colunas sem refletores. Acredita-se que a temperaturas mais baixas o óleo não migre tão facilmente, permitindo a ocorrência de uma atividade degradadora mais elevada nas colunas sem refletor neste segmento. Adiante os resultados das análises microbiológicas e químicas serão discutidos em conjunto, permitindo melhor avaliar a biodegradação do contaminante e seus fatores de influência.

#### **4.2.2.**

##### **TPH**

Conforme descrito no Capítulo 03, as análises dos solos contaminados foram realizadas com base em uma metodologia por extração e determinação gravimétrica (Achitouv et al., 2004 e Setti et al., 1993). Os resultados estão em partes por milhão (ppm) de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH). Dados referentes a uma mesma amostra de solo foram extrapolados para todo um segmento, por este motivo, no dia de abertura das colunas, não só dos ensaios com refletor como também dos ensaios sem refletor, o solo indeformado foi amolgado de forma a permitir a extração de amostras compostas.

Alguns dados estão dispostos em massa de contaminante em gramas. Estes resultados foram extrapolados para um dado segmento através da multiplicação da massa de óleo em gramas por grama de solo pela massa de solo no segmento.

Conforme já comentado, a contaminação inicial não foi exatamente a mesma para todas as colunas. Este valor foi obtido dividindo-se a massa inicial de óleo pela massa total de solo indeformado na coluna e em seguida multiplicando-o por  $10^6$  (ppm). Por contaminação inicial entende-se a quantidade de óleo colocada nos caps.

**4.2.2.1.****TPH (com refletor)**

Nesta seção serão apresentadas figuras e tabelas referentes às análises de hidrocarbonetos totais de petróleo das colunas de solo sob a ação de refletores.

Na tabela 4.7 encontram-se, além dos valores das contaminações iniciais, dados relativos à contaminação final (5, 10, 15 e 20cm) de todos os segmentos das colunas em seus respectivos tempos de abertura e monitoramento. Os valores são dados em partes por milhão (ppm).

Coluna	t (dias)	Ini (ppm)	5cm (ppm)	10cm (ppm)	15cm (ppm)	20cm (ppm)
1R	7	30867,68	19043,78	399,20	Colunas < 15cm	Colunas < 20cm
2R	19	32346,51	10348,96	248,51		
3R	28	19912,65	2836,85	690,55		
4R	47	13322,19	8215,99	247,52	200,40	
5R	57	22399,62	13652,90	1534,76	179,28	
6R	69	20284,92	8864,54	179,76	266,98	
7R	78	23418,82	12076,66	100,40	218,97	
8R	113	24084,35	8641,05	x	x	
9R	127	10384,00	8637,01	88,23	77,67	358,57
10R	157	15751,81	12317,33	3069,55	353,49	279,22

Tabela 4.7 – Resultados em ppm das análises químicas por extração e determinação gravimétrica de TPH dos segmentos de solo residual indeformado.

Os valores de contaminação inicial variaram de 10.384 ppm a 32.346 ppm. Os valores negativos da coluna 8R foram desconsiderados, uma vez que a concentração de TPH em ppm é uma medida que não admite valores negativos. A ocorrência destes dados se deve a erros experimentais não identificados.

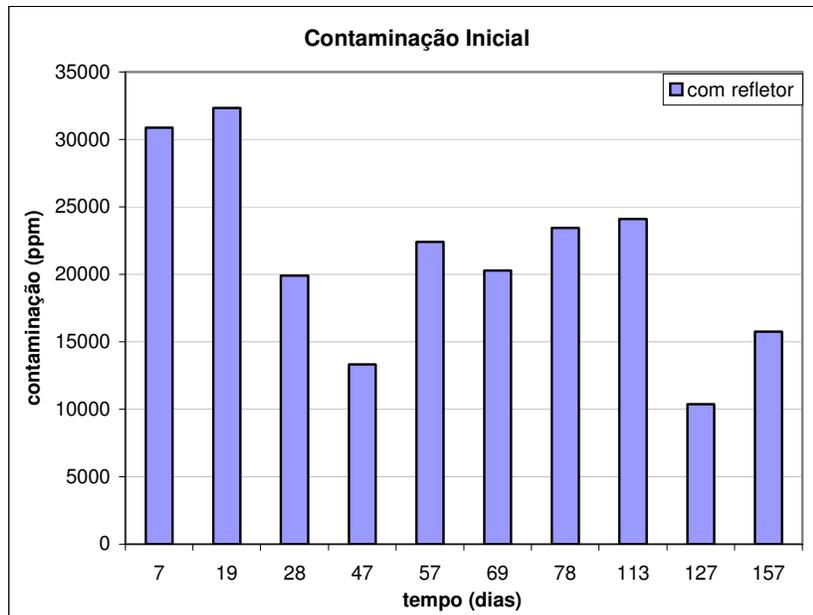


Figura 4.13 – Contaminação inicial das colunas com refletor em ppm.

Como previsto a contaminação inicial das colunas referentes aos diferentes intervalos de tempo em que foram monitoradas foi bastante variável (figura 4.13). No entanto, isto será levado em consideração mais adiante através da apresentação de figuras cujos dados são plotados normalizados.

A figura 4.14 ilustra graficamente a contaminação em ppm nos diferentes segmentos das colunas de solo indeformado sob a ação de refletores.

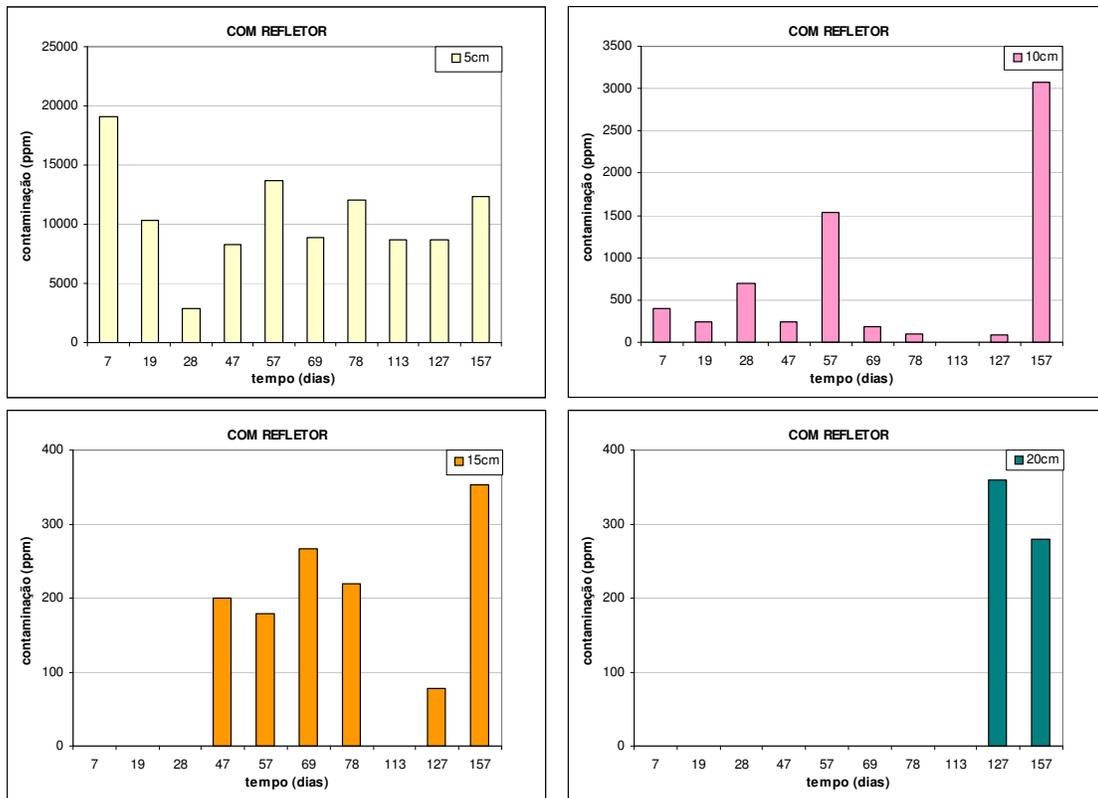


Figura 4.14 – Resultados das análises químicas por extração e determinação gravimétrica de TPH dos segmentos de solo indeformado das colunas com refletor ao longo dos 157 dias de monitoramento.

Comparativamente ao primeiro segmento, a contaminação no segundo segmento das colunas mostrou-se bastante reduzida, sendo no terceiro segmento ainda mais baixa. A contaminação no quarto e último segmento das colunas se manteve na mesma faixa de valores encontrados no terceiro segmento.

A figura 4.15 representa a contaminação total das colunas com refletor. Por contaminação total, entende-se a soma das contaminações de cada segmento da coluna.

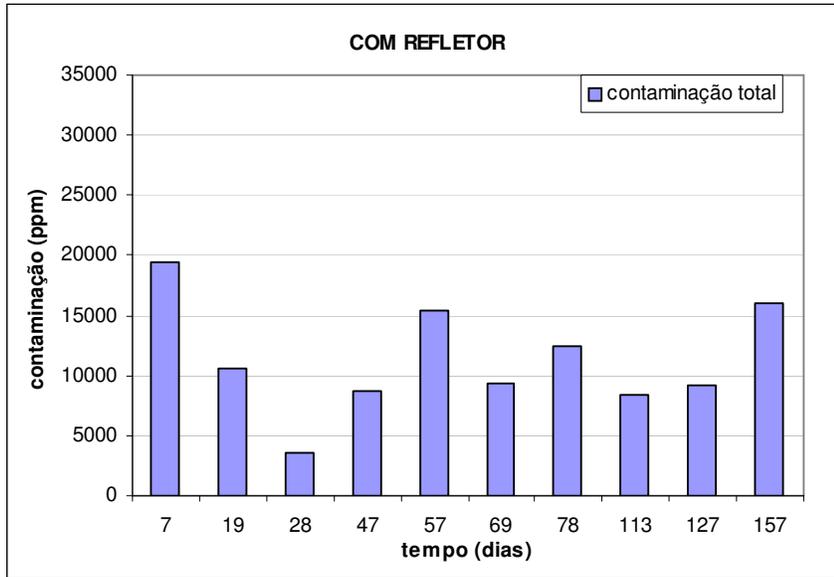


Figura 4.15 – Contaminação total das colunas com refletor.

A tabela 4.8 mostra os resultados referentes à contaminação normalizada dos solos das colunas com refletor.

Com Refletor				
[óleo final (g) / óleo inicial (g)]*100				
t (dias)	5cm (%)	10cm (%)	15cm (%)	20cm (%)
7	29,61	0,62	Colunas < 15cm	Colunas < 20cm
19	15,05	0,36		
28	4,36	1,06		
47	18,59	0,56	0,45	
57	18,10	2,03	0,24	
69	12,83	0,26	0,39	
78	15,44	0,13	0,28	
113	10,54	x	x	
127	17,63	0,18	0,16	0,73
157	17,09	4,26	0,49	0,39

Tabela 4.8 – Concentração normalizada de TPH nas colunas com refletor.

Os resultados obtidos para todos os segmentos das colunas de solo indeformado sob a ação de refletores estão ilustrados graficamente na figura 4.16.

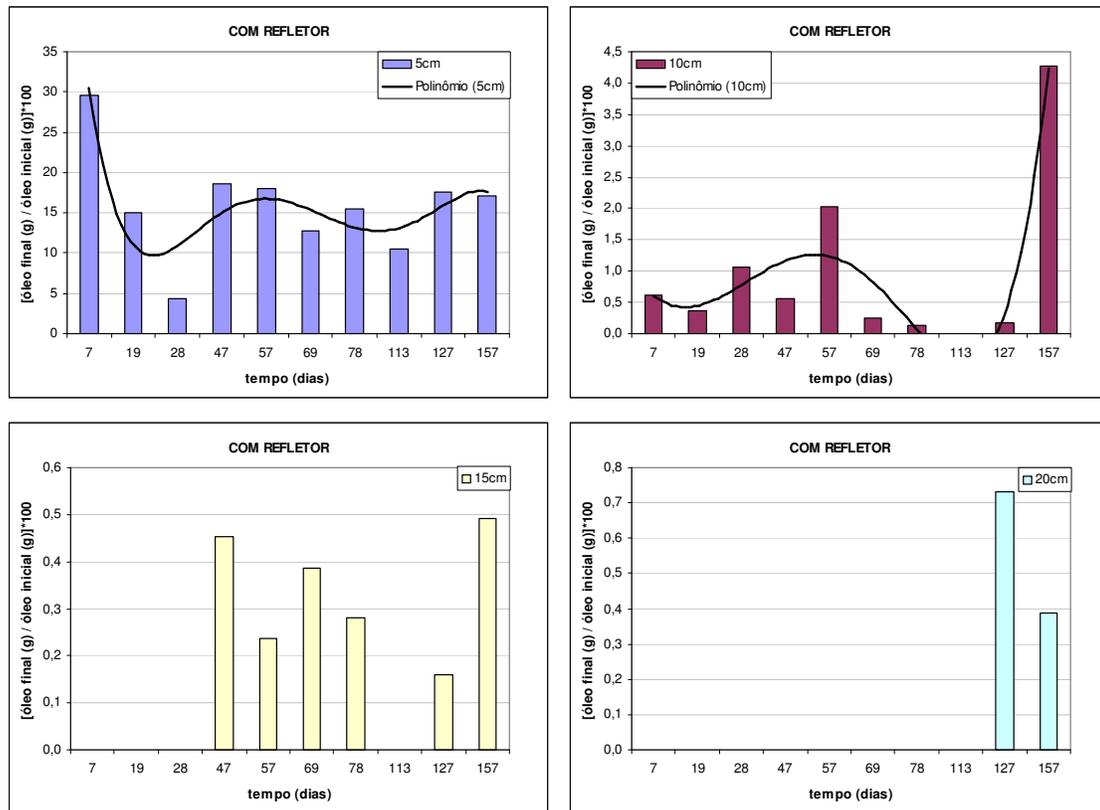


Figura 4.16 – Resultados normalizados das análises por extração e determinação gravimétrica de TPH dos segmentos das colunas com refletor.

A contaminação se deu quase em sua totalidade no primeiro segmento, tendo obtido valores não muito significativos nos outros três segmentos. Mesmo no segmento em que houve maior contaminação, esta representou somente 30% da contaminação total imprimida à coluna, em seu dia de maior contaminação. Observou-se que, ao longo do monitoramento, a contaminação apresentou uma tendência a se estabilizar no primeiro segmento e a aumentar ligeiramente no último dia de monitoramento no segundo segmento. Entretanto, a biodegradação pode estar ocorrendo concomitantemente a uma nova entrada de contaminante através de caminhos preferenciais no solo, sugerindo esta estabilização na contaminação. Posteriormente será feita uma análise conjunta da contaminação e da atividade enzimática que permitirá verificar se a redução na contaminação ao longo do tempo está associada à mobilidade do óleo para os segmentos inferiores ou à biodegradação do mesmo. Acredita-se que, em se tratando de um óleo muito denso, a hipótese de estar havendo volatilização do contaminante não deva ser considerada neste caso como um fator de influência na redução da contaminação

ao longo do tempo. Os dados apresentados na seção relativa à perda de umidade / volatilização provavelmente dizem respeito somente à perda de umidade do solo.

A mobilidade do óleo durante o monitoramento não foi grande o suficiente para que a contaminação atingisse valores elevados nos segmentos inferiores das colunas de solo indeformado. No terceiro e no quarto segmentos foi observada uma concentração normalizada máxima de 0,7%.

Ao comparar as figuras em ppm e de concentração normalizada para o primeiro segmento das colunas, pôde-se notar uma variação no comportamento da curva nos intervalos de tempo referentes aos dias 47 e 127.

A figura 4.17 representa os dados de contaminação normalizados em colunas 100% empilhadas e é uma maneira de comprovar a contribuição da contaminação de cada segmento para a contaminação total da coluna. Foi possível observar que aparentemente o primeiro segmento foi o responsável por praticamente toda a contaminação das colunas com refletor. À exceção dos dias 28 e 157, em todos os intervalos de tempo monitorados a contaminação no primeiro segmento representou mais do que 90% da contaminação total.

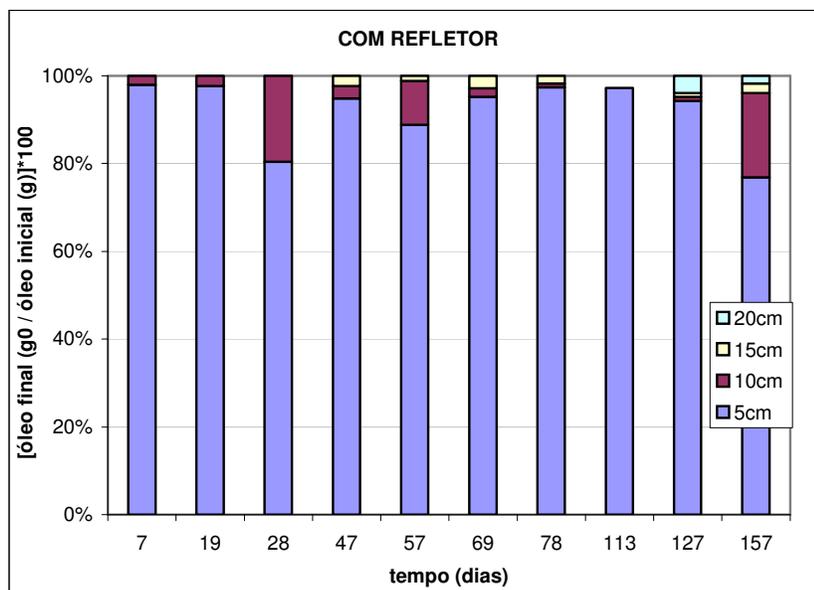


Figura 4.17 – Colunas 100% empilhadas representativas da contaminação normalizada dos diferentes segmentos das colunas com refletor.

Ao que tudo indica, teores menores de contaminação são degradados mais rapidamente pelos microrganismos do solo, não só em função da menor toxicidade do contaminante para a microbiota, como também por conta da maior disponibilidade do substrato. Por não estarem completamente preenchidos, os vazios do solo permitem a melhor circulação e distribuição de oxigênio e de nutrientes, contribuindo positivamente para a atividade degradadora da população microbiana e, conseqüentemente, para os processos de biodegradação, especialmente no terceiro segmento das colunas onde não só a contaminação foi menor do que nos segmentos superiores como também a atividade degradadora atingiu valores elevados.

#### 4.2.2.2.

#### TPH (sem refletor)

Nesta seção, serão apresentados os dados relativos às colunas de solo indeformado sem refletor. Assim como na seção anterior, figuras e tabelas referem-se aos resultados das análises por extração e determinação gravimétrica de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH).

A tabela 4.9 mostra os dados relativos à contaminação inicial e à contaminação final dos segmentos ao longo de todo o monitoramento.

Coluna	t (dias)	Ini (ppm)	5cm (ppm)	10cm (ppm)	15cm (ppm)	20cm (ppm)
1S	7	27251,48	12695,19	1492,35	Colunas < 15cm	Colunas < 20cm
2S	19	26929,49	10537,02	1084,04		
3S	28	13767,63	3549,83	420,00		
4S	47	20018,42	11342,81	199,01	x	
5S	57	21278,04	11157,56	793,65	159,62	
6S	69	20363,17	11924,72	1414,27	527,89	
7S	78	18326,27	10703,04	444,98	356,44	
8S	113	15158,99	12196,08	2938,11	377,01	352,94
9S	127	20002,45	11101,26	2250,65	711,42	348,61
10S	157	15069,65	7706,04	3117,53	158,34	49,57

Tabela 4.9 – Contaminação em ppm das colunas sem refletor.

Neste caso, as contaminações iniciais variam de 13.767 ppm a 27.251 ppm. Igualmente ao caso das colunas com refletor, valores negativos foram desconsiderados.

A figura 4.18 representa a contaminação inicial das colunas sem refletores. Assim como na figura referente às colunas com refletor, foi confirmada uma contaminação inicial bastante variável.

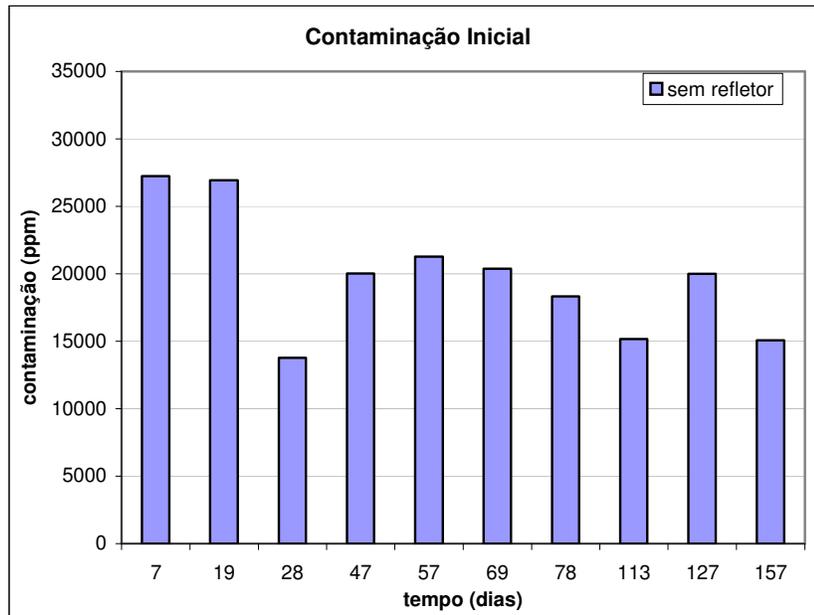


Figura 4.18 – Contaminação inicial das colunas sem refletor.

A figura 4.19 ilustra graficamente a contaminação em valores absolutos (ppm) dos diferentes segmentos de solo das colunas ao longo do monitoramento.

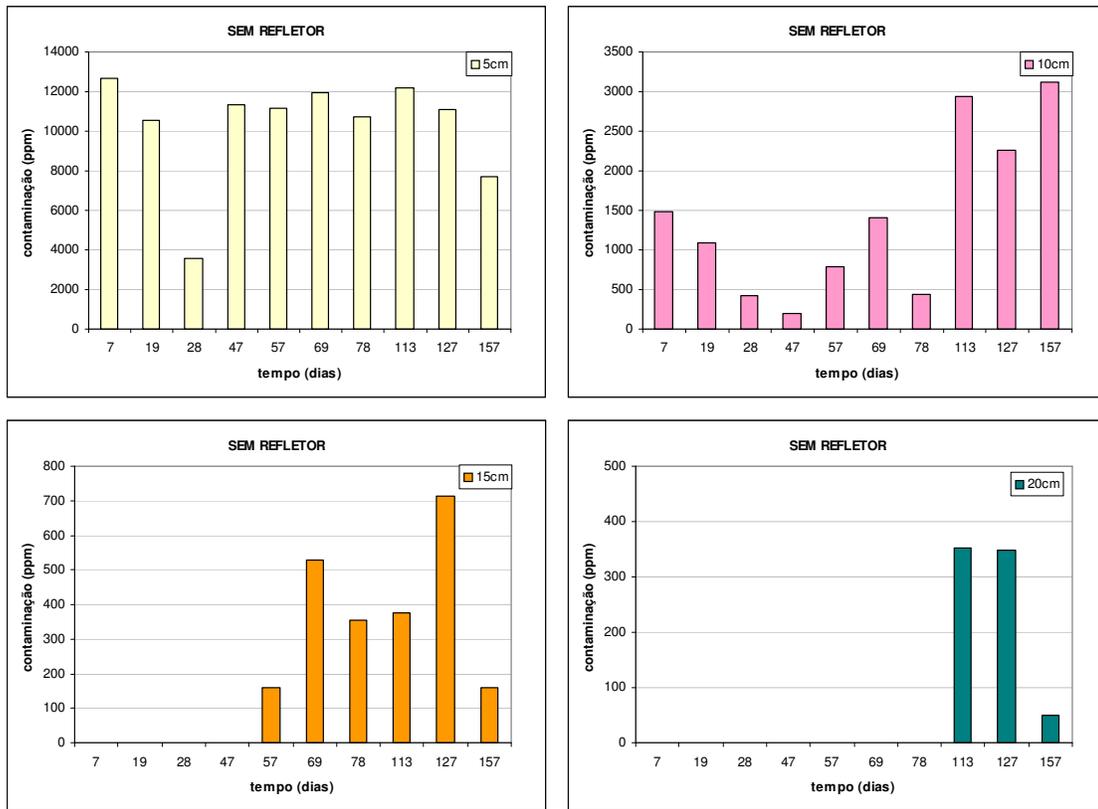


Figura 4.19 – Contaminação em ppm dos segmentos das colunas sem refletor no intervalo de tempo referente ao final do monitoramento de cada uma delas.

A contaminação variou entre 4.000 e 14.000 ppm no primeiro segmento das colunas. Assim como nas colunas com refletor, a contaminação no segundo segmento apresentou-se bastante reduzida com relação aos primeiros 5cm de solo na coluna. A contaminação no terceiro segmento foi ainda mais baixa do que nos outros, variando entre 0 e 800 ppm. O quarto segmento das colunas foi o que apresentou os valores mais baixos de contaminação, atingindo um máximo de apenas 350 ppm.

A figura 4.20 mostra os resultados obtidos em termos de contaminação total para as colunas sem refletor.

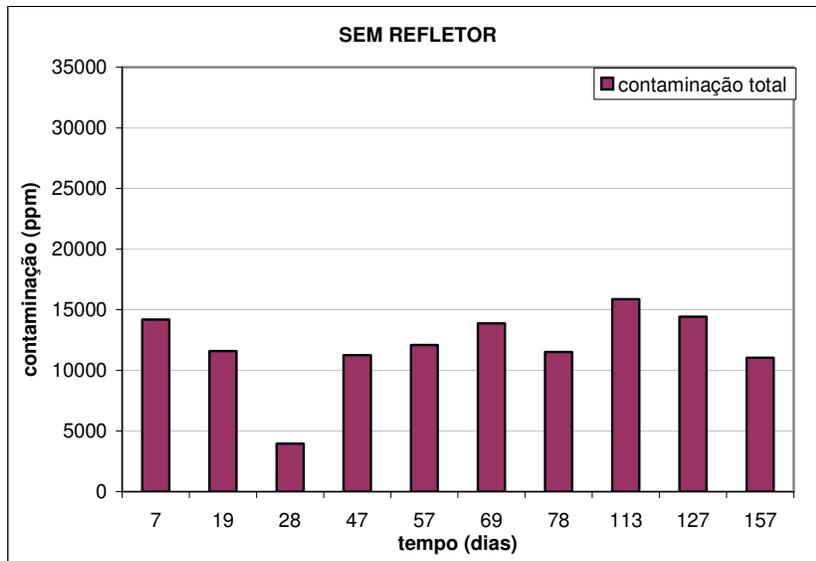


Figura 4.20 – Contaminação total em ppm das colunas sem refletor.

A tabela 4.10 mostra os resultados referentes à contaminação das colunas sem refletor em termos percentuais: massa de óleo final no segmento sobre massa de óleo inicial.

Sem Refletor				
[óleo final (g) / óleo inicial (g)]*100				
t (dias)	5cm (%)	10cm (%)	15cm (%)	20cm (%)
7	22,96	2,70	Colunas < 15cm	Colunas < 20cm
19	18,26	1,88		
28	8,01	0,95		
47	16,99	0,30	x	
57	15,62	1,11	0,22	
69	17,27	2,05	0,76	
78	16,94	0,70	0,56	
113	17,98	4,33	0,56	0,52
127	12,07	2,45	0,77	0,38
157	11,05	4,47	0,23	0,07

Tabela 4.10 – Concentração normalizada de contaminante nas colunas sem refletor.

A figura 4.21 ilustra graficamente o comportamento da contaminação normalizada nos diferentes segmentos de solo da coluna ao longo do monitoramento.

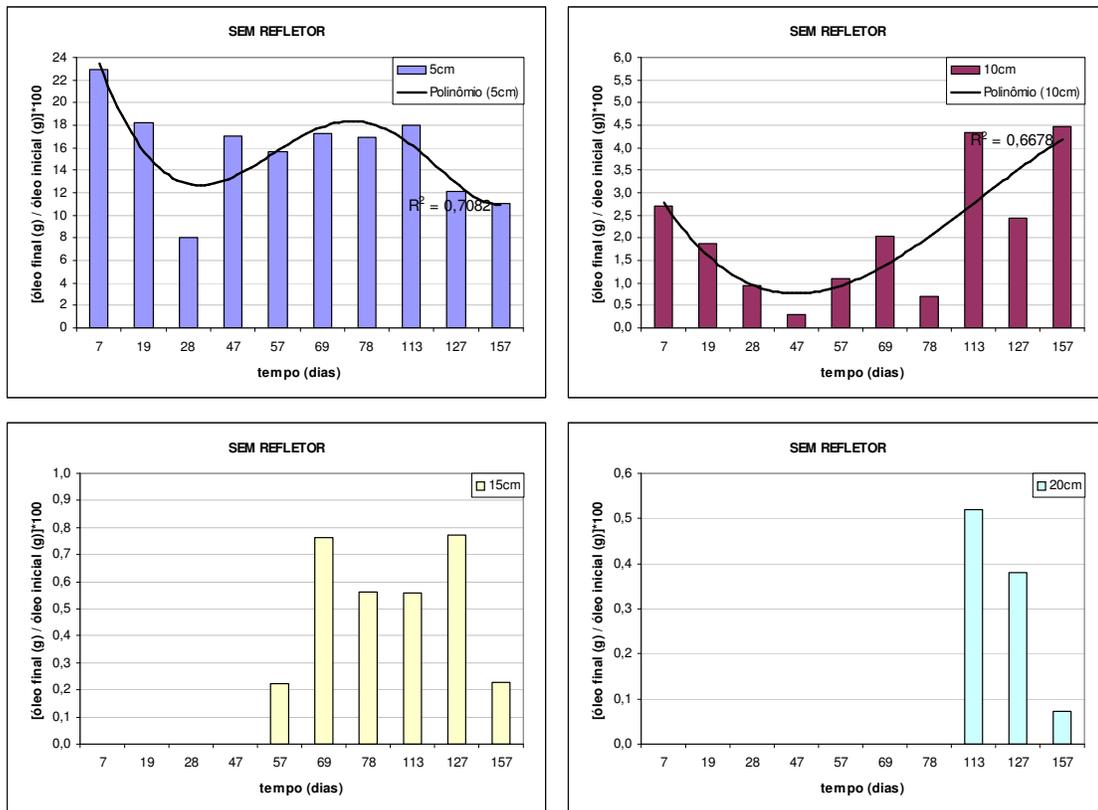


Figura 4.21 – Ilustração gráfica da contaminação normalizada das colunas sem refletor.

Observou-se que a contaminação se deu com maior intensidade no primeiro segmento, ou seja, nos primeiros 5cm de solo indeformado.

Neste caso, a contaminação no segundo segmento se mostrou maior do que nas colunas com refletor. Entretanto, a contaminação no terceiro e no quarto segmentos foi próxima de zero, contribuindo minimamente para a contaminação total da coluna.

Apesar de ter sido imprimida uma contaminação inicial considerável, a percentagem de óleo que entrou no primeiro segmento das colunas atingiu somente 23% deste valor no primeiro intervalo de tempo monitorado, o equivalente a 27.251 ppm.

A figura 4.22 ilustra graficamente os resultados em colunas 100% empilhadas, deixando ainda mais evidente a contribuição da contaminação no primeiro segmento para a contaminação total.

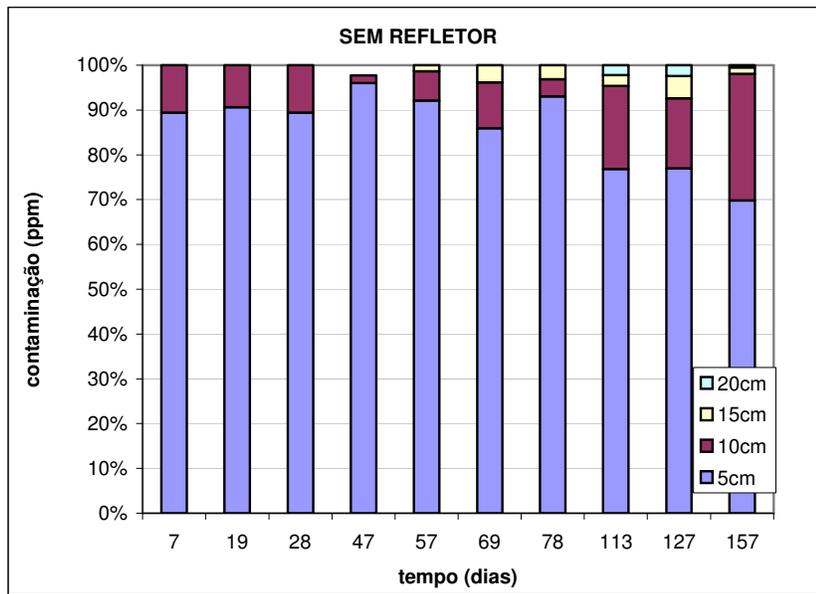


Figura 4.22 - Contaminação em ppm dos segmentos representada através de colunas 100% empilhadas.

Neste caso, as colunas 100% empilhadas apresentaram diferenças em seu comportamento quando plotadas a partir da concentração em ppm, mostrando que as diferentes contaminações têm influência direta nos resultados.

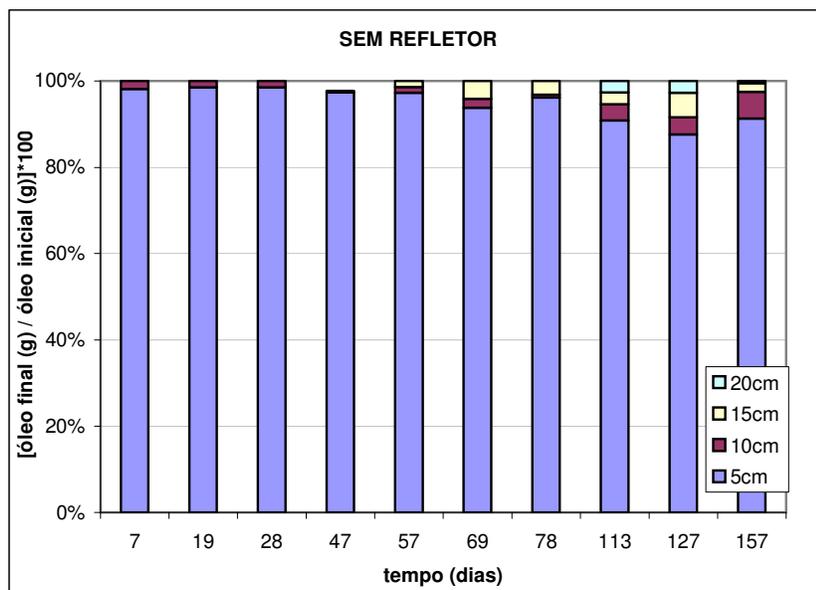


Figura 4.23 – Colunas 100% empilhadas a partir da concentração normalizada de contaminante em cada segmento de solo indeformado.

Comparando as figuras 4.22 e 4.23 notou-se que, quando os resultados foram plotados a partir de dados de contaminação em ppm, o percentual referente à contribuição da contaminação do primeiro segmento da coluna para a contaminação total foi bem menor do que no caso do gráfico em que as colunas 100% empilhadas foram plotadas a partir de dados de contaminação normalizados. Desta forma, ficou evidente que esta contaminação menor no primeiro segmento da coluna se deveu a uma menor contaminação no topo das colunas, no início dos ensaios.

#### 4.2.2.3.

#### TPH (com refletor x sem refletor)

Nesta seção serão apresentadas figuras comparativas, entre segmentos correspondentes, da contaminação nas colunas com e sem refletores.

A figura 4.24 ilustra graficamente os dados referentes à contaminação inicial.

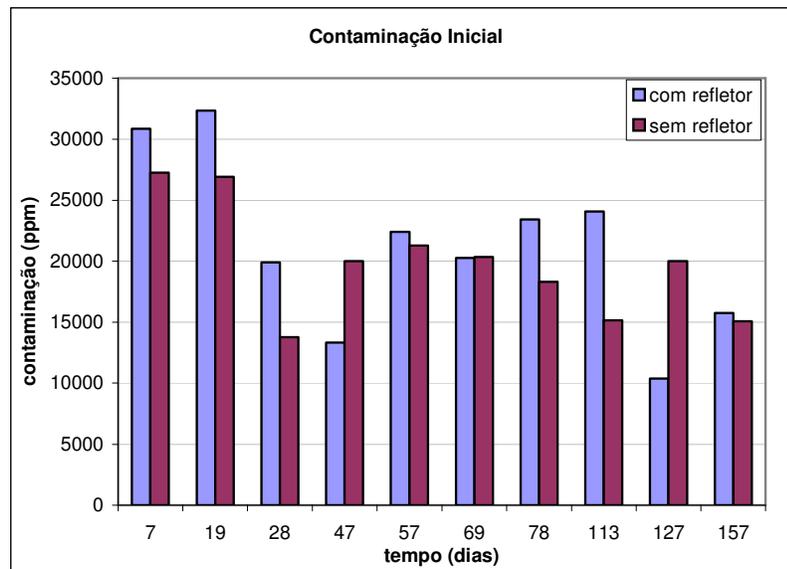


Figura 4.24 – Contaminações iniciais em ppm das colunas com refletor e sem refletor.

A figura 4.25 ilustra graficamente a concentração normalizada de contaminante dos diferentes segmentos, tanto das colunas com refletor quanto das colunas sem refletor.

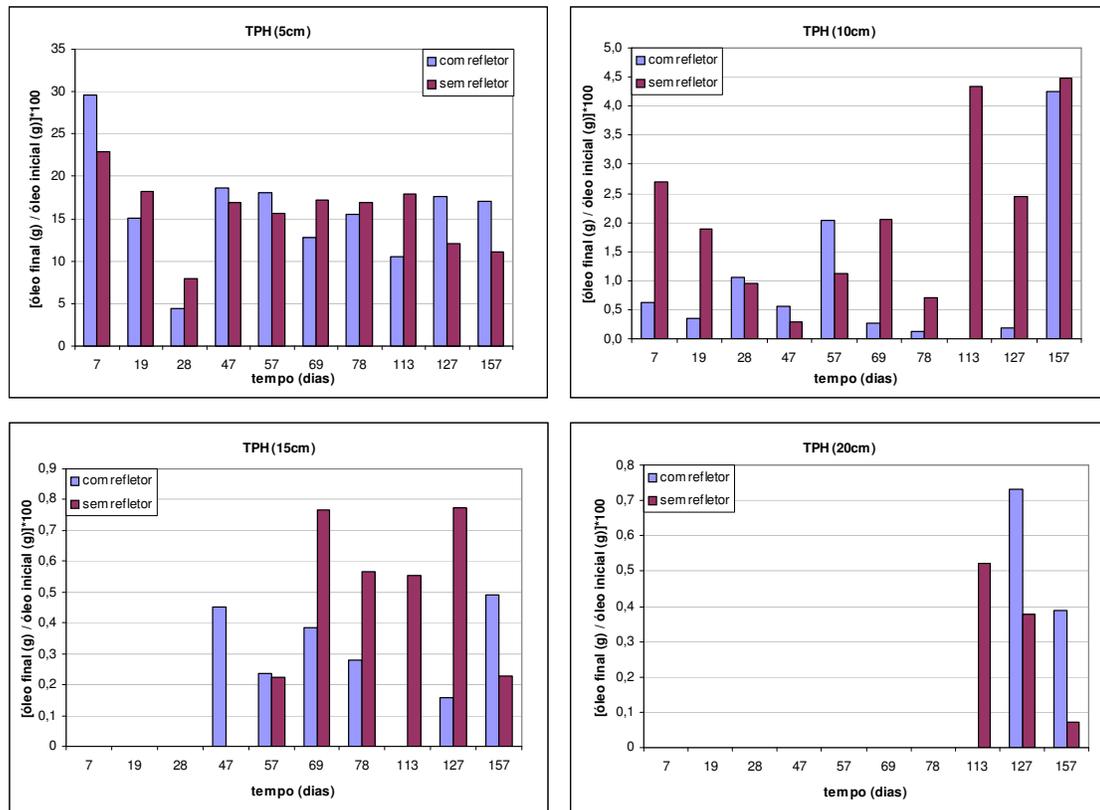


Figura 4.25 – Comparação das contaminações normalizadas dos segmentos das colunas com e sem refletor.

Segundo Atlas (1975), a biodegradabilidade de diferentes óleos é altamente dependente de sua composição química e de sua temperatura de incubação. Em um de seus estudos verificou que a 20°C óleos mais leves foram mais susceptíveis à biodegradação do que óleos pesados. Em amostras de água do mar, a combinação das perdas abióticas com a biodegradação levou à remoção de até 80% dos óleos mais leves e de somente 50% dos óleos mais pesados. Entretanto, a 10°C houve uma redução de 30 a 40% nas perdas por biodegradação nos óleos pesados e de 50 a 60% nos óleos mais leves. O óleo estudado nesta dissertação foi classificado como um óleo pesado, entretanto sua densidade é igual a 0,8030 g/cm<sup>3</sup>, valor intermediário se comparado ao dos sete óleos testados por Atlas (1975).

Neste trabalho, contrariando a hipótese de que a variação na temperatura teria influência direta na biodegradabilidade do contaminante, tanto as colunas sob influência dos refletores quanto as colunas em condições normais de temperatura

parecem ter um comportamento bastante semelhante no primeiro segmento ao longo do monitoramento.

Entretanto, no terceiro segmento foram verificadas concentrações mais elevadas de contaminante nas colunas sem refletores do que nas colunas sob influência do aumento de temperatura. Conforme mencionado anteriormente, acredita-se que temperaturas elevadas contribuam para a redução da viscosidade e, conseqüentemente, para uma maior mobilidade do óleo mineral pelo meio poroso. Entretanto neste segmento de solo indeformado ocorreu o oposto, tal fato poderia ser explicado pela eventual descida do contaminante por caminhos preferenciais e pela profundidade da camada de solo, sofrendo menor impacto de variações nas condições ambientais externas.

#### **4.2.3.**

#### **Atividade Degradadora Total (com refletor) x TPH (com refletor)**

Nesta seção serão discutidos e comparados os resultados das análises por extração e determinação gravimétrica de TPH e das análises de atividade microbiana referentes às colunas sob a ação dos refletores.

No intuito de facilitar a compreensão e a apropriação dos dados, optou-se por apresentá-los sob a forma de figuras personalizadas com dois eixos, sendo a primeira seqüência representada por colunas (TPH) e a segunda por curvas de dispersão (FDA), em todas as figuras a serem expostas nesta e na próxima seções.

Conforme explicado anteriormente, a utilização de compostos orgânicos pela população microbiana do solo geralmente tem como finalidade sua reprodução e seu crescimento. Os contaminantes orgânicos provêm os microrganismos de carbono (base para a constituição de novas células) e de elétrons (utilizados para a obtenção de energia). Em um processo de biodegradação, a queda na contaminação pode ocorrer concomitantemente a um aumento na atividade degradadora e seguida ou acompanhada de um aumento na população microbiana. Entretanto, existe a possibilidade de haver um aumento na atividade degradadora dos microrganismos independente de seu contingente populacional. Da mesma maneira um aumento na população não necessariamente implica em um aumento na atividade degradadora.

Embora constituam fontes de carbono para os microrganismos, os contaminantes orgânicos podem não fornecer nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo, nas proporções necessárias para a manutenção de suas funções metabólicas. A falta destes nutrientes teria influência direta nos processos bióticos de degradação (Bento, 2005).

De acordo com Holden & Fierer (2005), há fortes evidências de que os microrganismos na zona vadosa podem interceptar e utilizar contaminantes como substrato. A atividade e a biomassa microbianas são freqüentemente mais altas em materiais que foram previamente contaminados por compostos orgânicos.

A seguir, a partir da análise da figura 4.26, será feita a tentativa de identificar a ocorrência da biodegradação nas colunas de solo indeformado sob a ação de refletores.

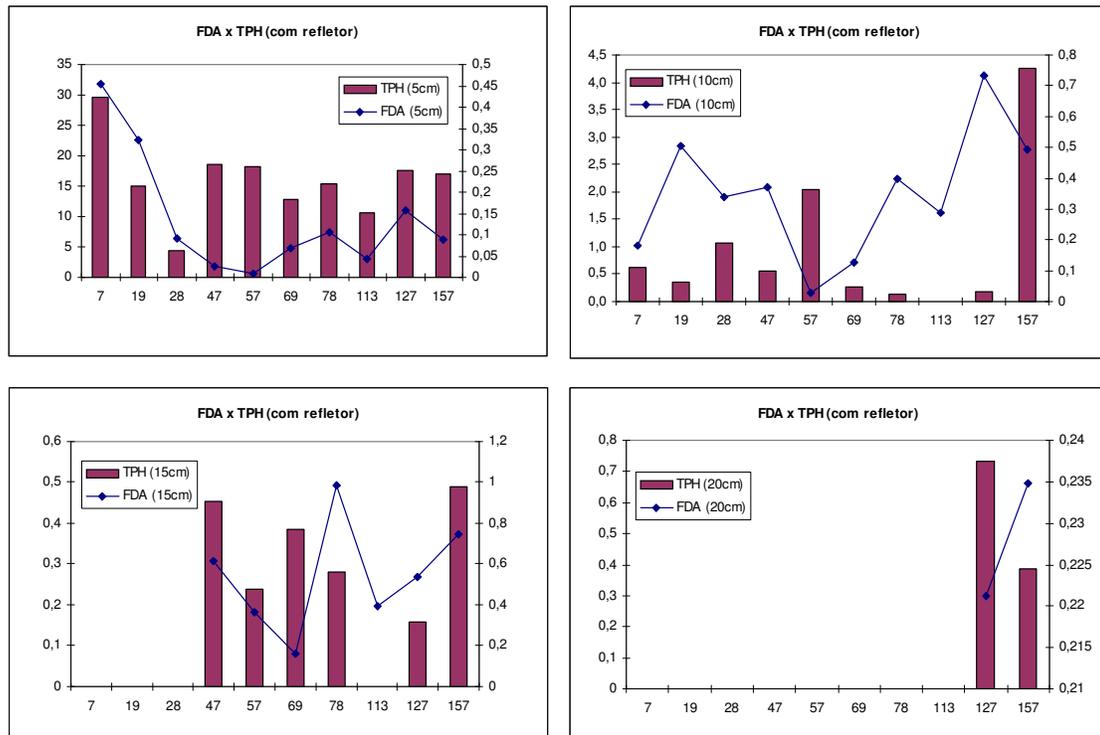


Figura 4.26 – Resultados das análises de TPH e de atividade microbiana das colunas com refletor. TPH em [óleo final (g) / óleo inicial (g)]\*100 (%), FDA em µg/g/min e tempo de monitoramento em dias.

Em se tratando do primeiro segmento das colunas com refletores, no início do monitoramento era esperado um aumento na atividade microbiana devido ao

estímulo causado pela elevação da temperatura. Neste caso o aumento de temperatura parece ter superado uma possível queda inicial por conta da toxicidade do óleo para a população microbiana. Portanto, no primeiro intervalo de tempo monitorado, a contaminação, em termos percentuais, mais elevada coincidiu com uma atividade enzimática bastante alta.

Em seguida, houve uma queda significativa na concentração de contaminante até o 28º dia. Deste modo, como a atividade microbiana também sofreu uma redução considerável atingindo valores relativamente baixos, poder-se-ia dizer que a descontaminação no primeiro segmento se deveu não só aos processos de biodegração, como também, muito provavelmente, à descida do contaminante para os segmentos inferiores da coluna de solo indeformado. Entretanto, ao analisar os dados referentes ao segundo segmento verificou-se a presença de óleo nos mesmos intervalos de tempo, porém em uma concentração muito baixa, indicando que, por mais que tenha havido a migração do contaminante do primeiro para o segundo segmento nos primeiros 28 dias de monitoramento, esta não foi a única responsável pela redução na contaminação do solo no segmento superior. Devido à grande densidade do óleo, é improvável que tenha havido volatilização significativa do contaminante. Portanto, a melhor explicação para a redução na contaminação parece ser a ação dos microrganismos do solo, que se apresentou alta e foi decaindo à medida que o contaminante foi sendo degradado. Quedas na atividade degradadora estão diretamente relacionadas com reduções paralelas na abundância de microrganismos e na disponibilidade de substrato (Ladd et al., 1996). Desta forma, uma queda na contaminação levaria a uma queda simultânea na atividade enzimática e a um período de adaptação da microbiota aos teores menores de carbono.

Nos outros intervalos de tempo monitorados, a atividade manteve valores mais baixos. No dia 57, quando a atividade microbiana atingiu seu valor mais baixo, a contaminação tornou a aumentar. Acredita-se que possa ter havido entrada de nova leva de contaminante através de caminhos preferenciais do meio poroso, encontrando uma população microbiana adaptada e mais eficiente na biodegradação do óleo.

Portanto, no intervalo de tempo entre os dias 69 e 157, quando a contaminação oscilou e se fizeram notar valores menores, pode-se dizer que

houve biodegradação, uma vez que a atividade degradadora apresentou momentos de pico.

Os resultados referentes ao segundo segmento das colunas mostraram uma atividade microbiana média mais elevada do que no primeiro segmento. Ao que tudo indica os processos de biodegradação estão ocorrendo com eficiência, já que não só a atividade degradadora apresentou-se elevada, como também houve a redução na concentração de óleo. Pequenas concentrações de contaminante podem levar a um efeito desencadeador da atividade degradadora selecionando estirpes adaptadas a esta nova condição e capazes de metabolizar o carbono disponível.

Pontos de mínimo da contaminação foram coincidentes com pontos de máximo da atividade enzimática, indicando que menores concentrações de contaminante representam também uma menor toxicidade para os microrganismos do solo. Apesar de haver a menor presença de carbono orgânico, este aparentemente encontra-se mais disponível para utilização como substrato. O processo de quebra de moléculas de carbono parece ter se dado tão rapidamente que a incorporação das mesmas pelos microrganismos do solo para a criação de novas moléculas provavelmente ocorreu simultaneamente ao processo de degradação do óleo. Assim, pode-se dizer que a biodegradação está sendo realizada com rapidez e eficácia neste segundo segmento das colunas de solo indeformado.

A oscilação na contaminação ocorreu concomitantemente à oscilação na atividade microbiana. Ao que tudo indica, os aumentos na concentração de óleo se deveram à migração do contaminante do primeiro segmento para os segmentos inferiores.

A contaminação no terceiro segmento representou uma parcela muito pequena da contaminação total. Este talvez seja um dos motivos pelos quais a atividade microbiana tenha se apresentado mais elevada. Entretanto, acredita-se que os valores reduzidos de concentração normalizada de óleo estejam diretamente relacionados com a biodegradação do contaminante pelos microrganismos do solo. Pôde ser verificada a ocorrência da atividade degradadora em ciclos, no entanto, neste caso, em alguns momentos, pontos de mínimo foram praticamente coincidentes com pontos de mínimo das análises de TPH, indicando que, apesar de a toxicidade do contaminante para a microbiota ser

baixa, o carbono orgânico esteve menos disponível para os microrganismos do solo, levando a uma queda em sua atividade degradadora.

O último segmento de solo das colunas foi monitorado em somente dois intervalos de tempo. Pôde-se observar que, mais uma vez, um ponto de contaminação baixa corresponde a uma atividade microbiana elevada, indicando uma possível relação entre a degradação do óleo e a ação dos microrganismos naturais do solo.

Ao que tudo indica, a partir do momento em que o óleo foi sendo degradado pelos microrganismos do solo e foi descendo sob o efeito da gravidade, facilitou-se nova entrada de contaminante no topo da coluna. É possível que a biodegradação de determinados compostos no início do monitoramento tenha gerado produtos que a população microbiana deste solo não possui a capacidade de degradar, levando a um período de adaptação e de seleção de estirpes resistentes e capazes de metabolizá-los.

De acordo com Hamamura et al. (2006), as propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos influenciam a seleção de populações microbianas adaptadas. Em solos siltosos a superfície específica é maior do que em outros solos favorecendo a sorção do contaminante e reduzindo a concentração de hidrocarbonetos na fase aquosa. Desta forma haveria uma redução na disponibilidade dos mesmos para os microrganismos do solo. Por outro lado, a ocorrência de superfícies específicas maiores facilitaria as interações com os microrganismos. Acredita-se que, apesar de as interações com os microrganismos serem facilitadas na feição areno-siltosa do solo estudado, a sorção do contaminante aos grãos de solo e a conseqüente redução na disponibilidade do mesmo para os microrganismos esteja retardando, mas não inibindo, a ocorrência dos processos bióticos de degradação (Ladd et al., 1996).

A biomassa microbiana é um importante indicador da atividade do solo e pode ser definida do ponto de vista da ecologia como a quantidade de matéria viva que regula as transformações e o armazenamento de nutrientes através dos processos concomitantes de mobilização e de mineralização. A decomposição de matéria orgânica pelos microrganismos do solo tem como finalidade a obtenção de energia e de carbono para a constituição de biomassa. Os teores de argila e de matéria orgânica controlam, respectivamente, a disponibilidade de íons trocáveis e a abundância e a disponibilidade de nutrientes orgânicos. Análises do teor de

matéria orgânica das amostras de solo teriam sido valiosas para este estudo. De acordo com ZoBell (1946), materiais orgânicos são preferencialmente atacados pelos microrganismos e sua oxidação resulta no esgotamento do oxigênio e na redução do potencial redox. Desta forma, somente os microrganismos anaeróbios seriam capazes de ter alguma atividade. Entretanto, baixas concentrações de matéria orgânica promovem a assimilação de hidrocarbonetos, uma vez que provêm substratos para a multiplicação de microrganismos capazes de degradá-los.

A umidade é outro parâmetro importante para o desenvolvimento dos microrganismos do solo. Conforme observado no Capítulo 03, os teores de umidade de campo das feições areno-siltosas (S1 e S2) do solo residual são maiores do que os das feições arenosas (A1 e A2), podendo ser um indicativo de que a maior disponibilidade de água nos poros teria efeito na atividade degradadora.

Muito embora as hipóteses anteriores devam ser analisadas e levadas em consideração, existe a possibilidade de o contaminante estar ocupando quase completamente os vazios do primeiro segmento de solo indeformado e, portanto, deslocando todo o oxigênio disponível. Desta forma, é possível que esteja sendo criada uma condição de anaerobiose, justificando a ocorrência do melhor aproveitamento do substrato nos segmentos inferiores, onde além de os teores de contaminação serem menores, a disponibilidade de aceptores de elétrons seria maior. No entanto, são necessárias análises extras de atividade degradadora em anaerobiose para confirmar esta hipótese.

Os microrganismos tendem não só a ocupar os vazios como também a aderir às partículas do solo. Sua atividade é diretamente influenciada pelo tamanho dos grãos e dos poros. De acordo com Holden & Fierer (2005), solos cujos poros são pequenos ( $<0,2\mu\text{m}$ ) revelam-se microbiologicamente inativos se comparados a solos com poros grandes e interconectados. Poros pequenos restringem não só a circulação de água, limitando o suprimento de nutrientes por difusão, como também a circulação de ar, prejudicando o desenvolvimento da microbiota. Entretanto, na caracterização microbiológica do solo residual de Duque de Caxias, a atividade enzimática de campo das feições areno-siltosas (S1 e S2) mostrou-se mais elevada do que a das feições silto-arenosas (A1 e A2). Tal fato poderia ser explicado pela presença de carbono orgânico em concentrações mais elevadas nas

feições de maior atividade, uma vez que solos mais finos e ricos em carbono orgânico propiciam melhor substrato e suporte para o crescimento microbiano. Entretanto, devem ser analisadas não só a atividade degradadora como também a atividade de síntese de proteínas das duas frações de solo, no intuito de indicar qual delas é mais eficiente na assimilação do carbono orgânico.

De acordo com a tabela em que constam as porosidades de todas as colunas de solo indeformado monitoradas neste estudo, a porosidade média da feição areno-siltosa é igual a aproximadamente 41,62%, correspondendo a um solo de alta porosidade. Este solo poderia ser classificado como fino e de grãos pequenos se comparado com a feição arenosa deste mesmo solo residual. Acredita-se, portanto, que, neste estudo, apesar de a atividade enzimática de campo das feições areno-siltosas ser mais elevada do que a das feições silto-arenosas, o tamanho dos grãos e a alta porosidade da feição areno-siltosa S1 possam estar limitando não só a mobilidade e a distribuição do contaminante como também a circulação de água e de nutrientes impactando diretamente a população microbiana. A baixa mobilidade do contaminante nesta feição de solo evitou que este atingisse os segmentos inferiores das colunas em concentrações elevadas, explicando a maior concentração de óleo no primeiro segmento.

Portanto, neste trabalho, além de terem sentido os efeitos da limitação na distribuição de água e de oxigênio, os microrganismos do primeiro segmento de solo sofreram os impactos da toxicidade de um contaminante que, por conta de sua baixa mobilidade nesta feição de solo, não se distribuiu homogeneamente pela coluna de solo e se concentrou nos primeiros 5cm de profundidade. De certo modo, no caso de uma contaminação real em um perfil de solo semelhante ao perfil objeto de estudo desta dissertação, a baixa mobilidade deste óleo mineral evitaria que o contaminante atingisse com rapidez as águas subterrâneas, permitindo a tomada de ações de remediação, no intuito de evitar danos ao ecossistema local e à população dos entornos.

#### **4.2.4.**

#### **Atividade Degradadora Total (sem refletor) x TPH (sem refletor)**

Assim como no caso das colunas sob a ação dos refletores, será feita nesta seção uma análise detalhada das relações entre a degradação do óleo e a atividade

degradadora dos microrganismos do solo, segmento por segmento de coluna (figura 4.27).

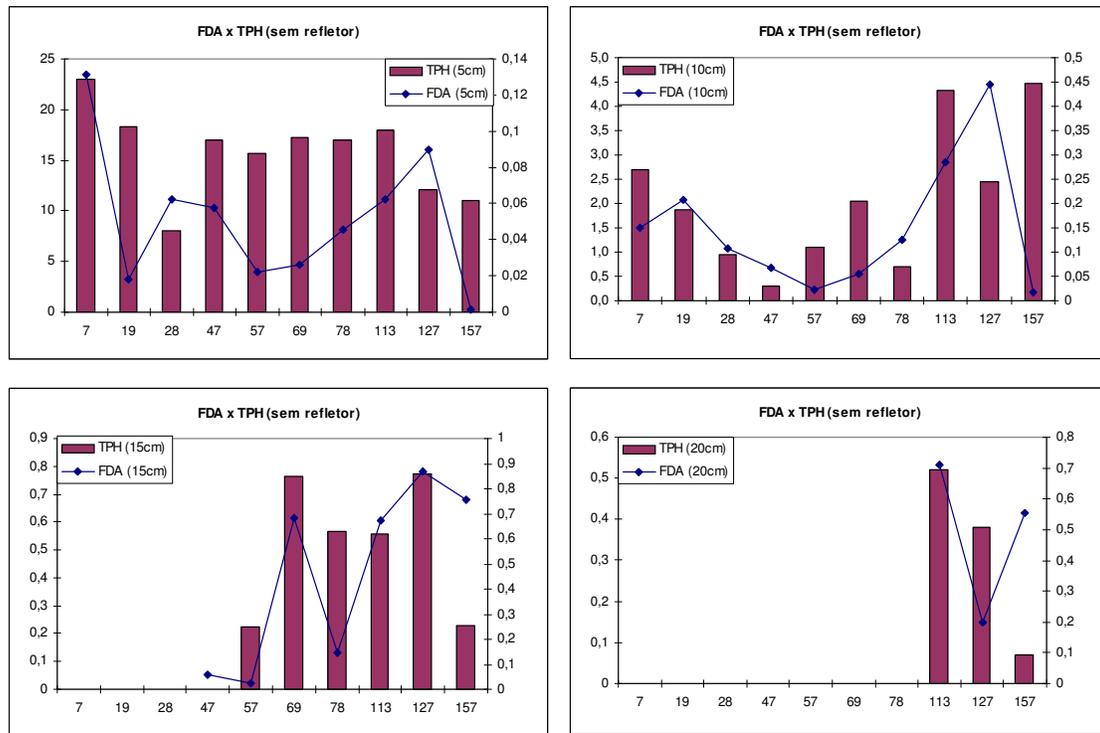


Figura 4.27 – Resultados das análises de TPH e de atividade microbiana das colunas sem refletor. TPH em  $[\text{óleo final (g)} / \text{óleo inicial (g)}] * 100 (\%)$ , FDA em  $\mu\text{g/g/min}$  e tempo de monitoramento em dias.

A atividade inicial em queda no primeiro segmento pode estar diretamente relacionada com a toxicidade do contaminante para a microbiota do solo. Neste caso, como as colunas não sofreram a influência dos refletores, a atividade nos primeiros dias de monitoramento não foi estimulada pelo aumento da temperatura.

Conforme comentado anteriormente, valores reduzidos na concentração de óleo poderiam se dever à mobilidade e eventual migração do mesmo para os segmentos inferiores. Porém pôde-se observar que a contaminação no segundo segmento nos primeiros 28 dias de ensaio também se mostrou em queda. Provavelmente houve entrada de contaminante neste segmento, no entanto em uma ordem de grandeza não considerável se comparada ao primeiro segmento de solo da coluna. Neste caso, pode-se observar com clareza o aumento da atividade microbiana concomitante à redução na concentração de óleo e à quebra das moléculas de carbono, sugerindo que houve biodegradação.

No segundo segmento, a atividade microbiana foi bem mais baixa do que no primeiro. A maior concentração de óleo neste segmento se deu no final do monitoramento, quando a atividade microbiana também atingiu seus valores máximos e a contaminação no primeiro segmento apresentou valores mais baixos. Isto pode caracterizar não só o fenômeno da biodegradação no primeiro segmento como também da migração do óleo pelo meio poroso.

A contaminação no terceiro segmento se deu devido à migração do óleo presente no primeiro e no segundo segmentos para o mesmo, sendo praticamente nula em termos percentuais, favorecendo a ação dos microrganismos nos processos de biodegradação.

A atividade microbiana mostrou-se bastante elevada nos dois últimos segmentos de solo. Em contrapartida, a contaminação apresentou-se muito reduzida. Donde se pôde concluir que os processos de biodegradação de óleo parecem ocorrer com maior facilidade nos segmentos mais profundos, onde a contaminação não é tão elevada e não representa uma toxicidade considerável para os microrganismos, mas representa um aporte de carbono suficiente para estimular a atividade degradadora.

Apesar de a entrada de grande quantidade de contaminante, em um primeiro momento, representar a disponibilidade de substrato para os microrganismos do solo, esta possui um efeito tóxico tendo como consequência, no final das contas, uma atividade degradadora bastante reduzida. Conforme pôde ser observado no caso das colunas sob a ação dos refletores, o aumento de temperatura pode ter compensado este efeito nos primeiros dias de ensaio, no entanto, depois de um tempo a população microbiana parece ter se adaptado a esta condição. Nos segmentos inferiores, concentrações mais suaves de contaminante deram início ao fenômeno de *spiking*, estimulando a ação dos microrganismos e desencadeando sua atividade degradadora.

Em um segundo momento, concomitante à redução na contaminação, a entrada de nova leva de óleo encontrou uma população já adaptada, o que levaria a crer que o processo de biodegradação seria mais eficiente, eventualmente nem mesmo necessitando de aumento da atividade degradadora.

Dibble & Bartha (1979) testaram a aplicação de diferentes concentrações de borra de óleo a um solo representativo de uma região de *landfarming*. Conforme esperado, o maior percentual de degradação de hidrocarbonetos totais de petróleo

ocorreu no ensaio que recebeu a menor aplicação. Os melhores resultados foram obtidos nos ensaios em que foram feitas somente duas aplicações de borra. A contaminação residual da primeira aplicação de contaminante não representou um fator inibidor à biodegradação na segunda aplicação. Contrariando as expectativas, houve o enriquecimento da população microbiana degradadora de hidrocarbonetos resultando na biodegradação mais rápida e efetiva. Aplicações pequenas e subseqüentes além de minimizar os efeitos tóxicos do contaminante para a microbiota nativa, mantêm a população degradadora de hidrocarbonetos ativa.

É provável que o mesmo tenha ocorrido no presente trabalho de pesquisa. Como foi aplicada ao topo da coluna uma contaminação inicial que foi migrando para os diferentes segmentos, possivelmente a entrada gradativa do contaminante contribuiu não só para a seleção das estirpes mais resistentes e com maior capacidade biodegradadora, como também para o estímulo da microbiota por pequenas concentrações de óleo e para o início da biodegradação propriamente dita.

Em estudo recente desenvolvido por Sarkar et al. (2005) utilizando solos de cor marrom escura e com um teor de 90% de argila, foram simuladas três condições a temperatura média de 22°C, próxima à que estiveram expostas as colunas de solo indeformado sem refletor. Nos solos onde se avaliou a atenuação natural, a degradação se deu majoritariamente na primeira semana de monitoramento, quando 84,4% dos hidrocarbonetos totais de petróleo foram removidos do solo. O aumento na população microbiana esteve diretamente relacionado com a degradação significativa de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH). O solo utilizado, além de se encontrar amolgado, teve seu teor de umidade ajustado diversas vezes durante o ensaio, contribuindo para a aceleração dos processos de biodegradação.

Os dados de Sarkar et al. (2005) vão ao encontro dos obtidos para as colunas de solo indeformado sem refletor deste estudo. Apesar de a biodegradação estar ocorrendo mais lentamente, os resultados apresentados nesta seção mostraram que os microrganismos estão degradando o contaminante e utilizando o carbono como uma potencial fonte de nutrientes.

No programa experimental de Tapajós & Österreicher et al (2005), o solo fora contaminado, homogeneizado e, em seguida, compactado em sua densidade

de campo, levando a uma disponibilização intensa do carbono do solo por este procedimento, com sua imobilização progressiva ao longo do ensaio, o que não ocorre no solo indeformado. Durante a etapa de homogeneização houve a aeração do solo e possível estímulo e seleção das estirpes mais resistentes à toxicidade do contaminante. No solo indeformado, a disponibilidade de oxigênio e de nutrientes se tornou reduzida à medida que o contaminante em concentrações mais elevadas penetrou no solo ocupando plenamente seus poros e podendo inibir, como consequência, a atividade degradadora total dos microrganismos.

Segundo Sarkar et al. (2005), alguns solos serão fortes candidatos à atenuação natural monitorada, outros não. Um melhor entendimento dos fatores que controlam a eficiência deste processo é de fundamental importância para a maximização da remediação a custos reduzidos.

#### **4.2.5.**

#### **Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

O petróleo é uma complexa mistura de hidrocarbonetos. Das centenas de componentes, várias classes podem ser reconhecidas. A mistura pode ser fracionada por cromatografia em: aromáticos e alifáticos. Entretanto, neste tipo de óleo mineral não se espera encontrar concentrações significativas de asfaltenos.

Foram escolhidas aleatoriamente somente algumas das amostras do ensaio com solo natural para serem analisadas, no intuito de ter apenas uma noção inicial do comportamento dos diferentes compostos do óleo ao longo do ensaio.

Os resultados das análises serão apresentados graficamente em função das concentrações normalizadas de aromáticos e alifáticos.

#### **4.2.5.1.**

#### **Hidrocarbonetos Aromáticos x Hidrocarbonetos Alifáticos**

De acordo com ZoBell (1946), os hidrocarbonetos alifáticos são atacados mais rapidamente e por mais microrganismos do que os hidrocarbonetos aromáticos, cuja composição possui anéis aromáticos, estruturas quimicamente estáveis, logo recalcitrantes, mesmo para o ataque microbiano.

A figura 4.28 mostra os resultados das análises de ressonância magnética em termos de concentração de aromáticos e de alifáticos no primeiro e no segundo segmentos tanto das colunas sob a influência de refletores quanto das colunas sob condições normais de temperatura.

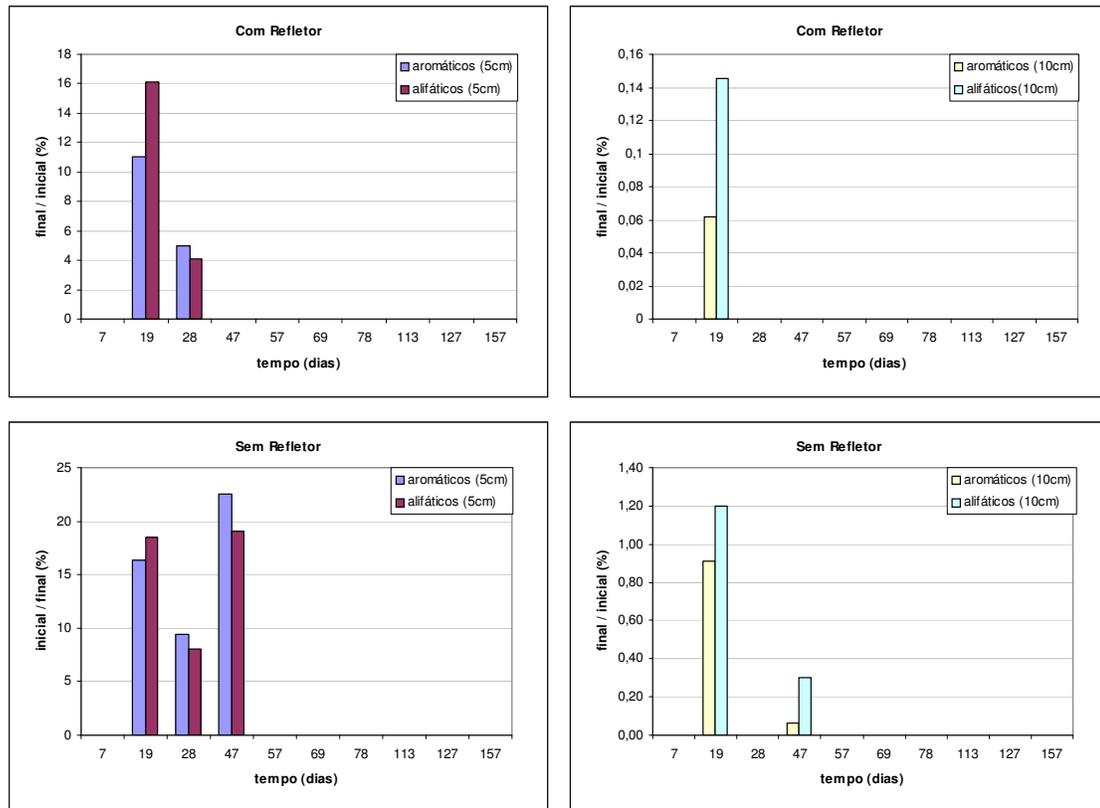


Figura 4.28 – Concentrações normalizadas de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.

No primeiro segmento das colunas com refletor, a concentração normalizada de alifáticos no dia 19 mostrou-se mais elevada do que a de aromáticos, o que pode ser um indicativo de que, contrariando a teoria, os compostos aromáticos estão sendo biodegradados mais prontamente do que os alifáticos. No 28º dia de monitoramento, houve uma queda nas concentrações normalizadas de alifáticos e de aromáticos, no entanto, neste caso a redução mais significativa ocorreu nos alifáticos e ambos os compostos apresentaram concentrações muito semelhantes. A pequena diferença percentual neste intervalo de tempo sugere o enriquecimento dos aromáticos indicando uma possível degradação preferencial dos alifáticos.

No segundo segmento das colunas com refletor, somente foi realizada a análise referente ao 19º dia de monitoramento, faltando, portanto, maiores

informações para se chegar a qualquer conclusão com relação à biodegradabilidade dos compostos neste segmento. No entanto, observou-se que os alifáticos estiveram presentes em maior percentual do que os aromáticos, sugerindo que, neste segmento, alifáticos e aromáticos não se encontram na proporção observada no topo da coluna no início do monitoramento, tendo os aromáticos sido mais facilmente degradados pelos microrganismos do solo ou tendo migrado em menor intensidade do que os alifáticos. Eventualmente, compostos alifáticos podem migrar mais rapidamente do que aromáticos, dependendo da sua interação com o solo.

No primeiro segmento das colunas sem refletor, não houve variações significativas no percentual de aromáticos e de alifáticos. Desta forma, ambos os compostos apresentaram uma concentração com relação à concentração inicial muito semelhante e um mesmo comportamento ao longo do monitoramento, sugerindo que o processo de biodegradação ocorreu na mesma intensidade tanto para os compostos aromáticos quanto para os compostos alifáticos. Entretanto, o ligeiro enriquecimento dos aromáticos observado entre os dias 19 e 47 poderia ser um indicativo da degradação preferencial dos alifáticos.

Diferentemente do primeiro segmento das colunas sem refletor, no segundo segmento, houve uma ligeira diferença nas concentrações de aromáticos e alifáticos ao longo do monitoramento, sendo que os alifáticos foram os compostos que apresentaram concentrações mais elevadas. Ao que tudo indica, neste segmento os aromáticos foram preferencialmente biodegradados.

A figura 4.29 ilustra graficamente os resultados das análises de RMN estabelecendo uma comparação entre as colunas com refletor e as colunas sem refletor nos diferentes segmentos tanto para os compostos alifáticos quanto para os compostos aromáticos.

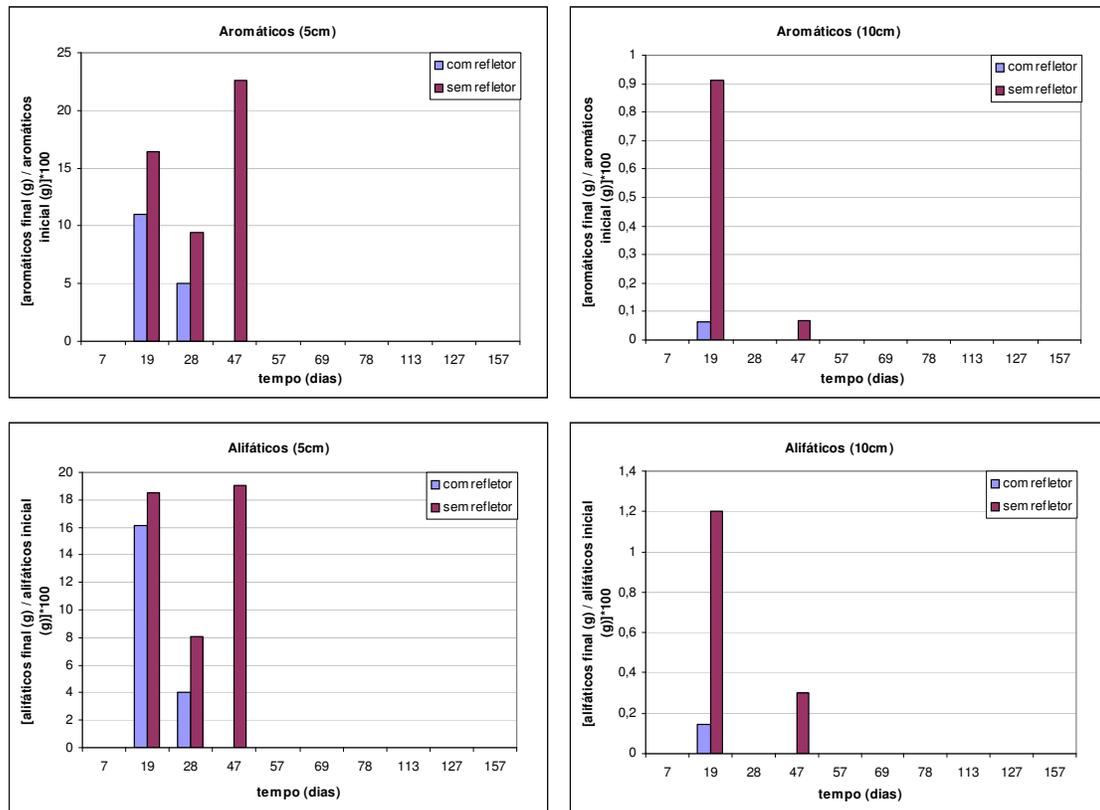


Figura 4.29 – Comparação dos resultados da RMN das colunas com e sem refletor.

A presença de hidrocarbonetos aromáticos no primeiro segmento se deu de forma mais acentuada nas colunas sem refletor. A concentração de contaminante foi de fato mais elevada nestas colunas nos dias 19 e 28, portanto, este comportamento era de se esperar. Entretanto, parece ter havido um enriquecimento na concentração de compostos aromáticos no 47º dia de monitoramento, podendo ser um indicativo da degradação preferencial de alifáticos.

A concentração de aromáticos no segundo segmento das colunas sem refletor no dia 19 foi muito mais alta do que nas colunas com refletor. Porém, neste intervalo de tempo a contaminação por hidrocarbonetos totais de petróleo neste segmento foi também mais elevada nas colunas sem refletores e, portanto, é natural que neste caso a concentração de compostos aromáticos também seja mais elevada. Além disso, existe a possibilidade de o aumento da temperatura ter tido um efeito positivo na biodegradação dos compostos aromáticos nas colunas com refletores. No entanto, são necessárias maiores informações sobre o

comportamento dos compostos aromáticos nos outros intervalos de tempo monitorados para que se chegue a conclusões fundamentadas.

No primeiro segmento das colunas, a concentração normalizada de hidrocarbonetos alifáticos foi ligeiramente mais alta nas colunas sem refletor, nos dois intervalos de tempo em que as amostras foram analisadas. A queda na concentração observada no dia 28 muito provavelmente se deveu à ação dos microrganismos na degradação destes compostos.

A concentração de hidrocarbonetos alifáticos no segundo segmento das colunas, por sua vez, foi muito inferior à no segmento superior. A concentração normalizada no dia 19 foi muito mais acentuada nas colunas sem refletor.

Atlas (1975) verificou que a fração de hidrocarbonetos aromáticos é aparentemente mais facilmente degradada a 20°C do que a 10°C, em contrapartida a fração de alifáticos foi preferencialmente utilizada a baixas temperaturas.

Neste trabalho, entretanto, não se pode afirmar com segurança, a partir dos dados disponíveis para análise, se houve degradação preferencial de um dos compostos.

#### **4.2.6.**

#### **Temperatura e Umidade**

Com a finalidade de controlar a temperatura e a umidade do ar, foram feitas leituras destes parâmetros através de um aparelho de medição que esteve constantemente ligado durante o monitoramento. A umidade do ar somente foi controlada para o caso das colunas não influenciadas pela ação dos refletores. Para o caso das colunas com refletores, foi utilizado um termômetro comum localizado na altura do topo das colunas.

#### **4.2.6.1.**

#### **Temperatura (com refletor)**

A diferença de temperatura evidente entre os primeiros dias de monitoramento e a metade do mesmo deve-se a uma redução no número de refletores utilizados. Durante a realização dos ensaios pôde-se perceber que, ao deixar ligados os refletores por um intervalo de tempo grande em um mesmo dia,

a temperatura ultrapassava rapidamente os 40°C. A solução encontrada foi ligar menos refletores de uma só vez de forma que estes pudessem ficar funcionando ao longo do dia, sem interrupções. A figura 4.30 ilustra graficamente a variação nas leituras de temperatura ao longo do monitoramento.

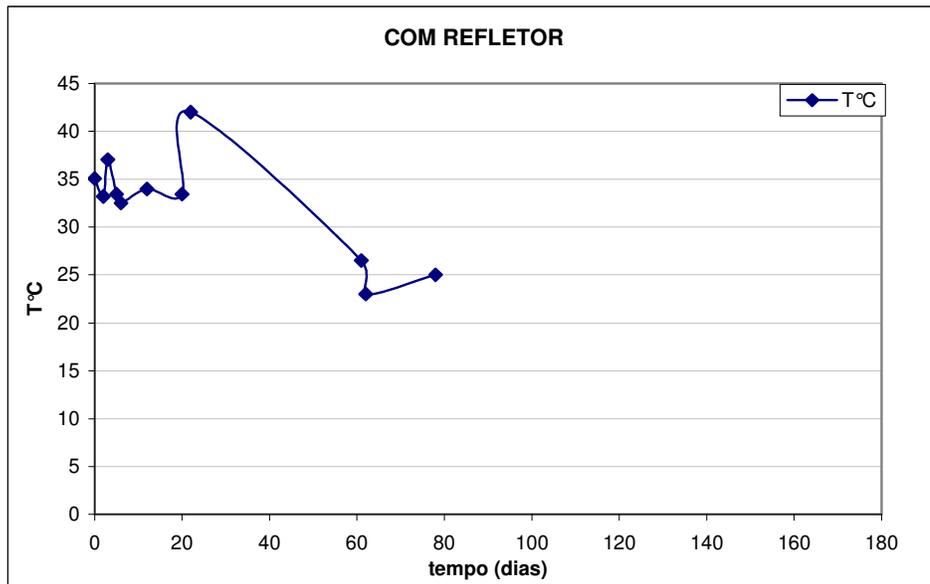


Figura 4.30 – Monitoramento da variação de temperatura nas colunas sob influência dos refletores.

#### 4.2.6.2.

#### Temperatura e Umidade (sem refletor)

O monitoramento da temperatura e da umidade relativa do ar das colunas sem refletores foi mais constante e as medições foram feitas não só no dia de abertura das colunas como também aleatoriamente entre os intervalos de tempo monitorados.

Os resultados obtidos encontram-se na figura 4.31.

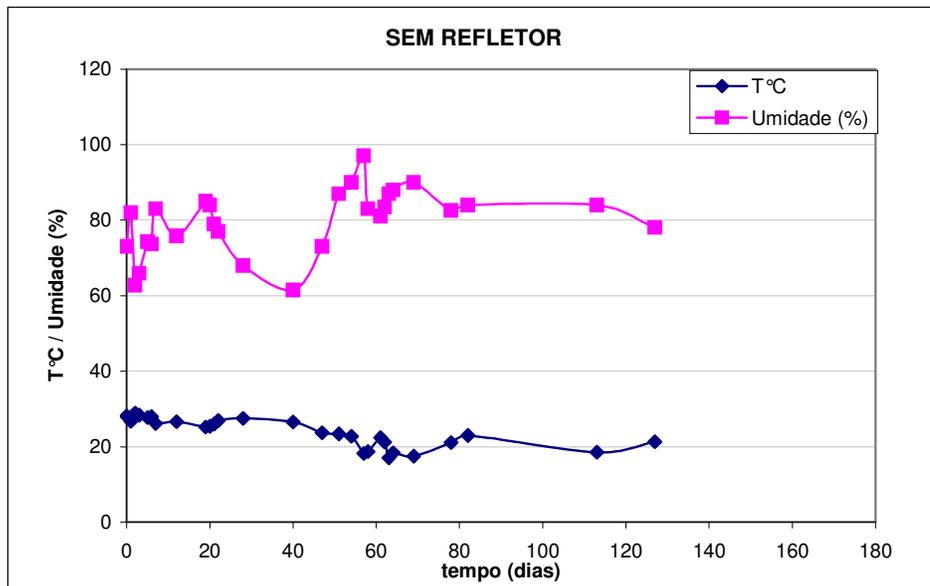


Figura 4.31 – Monitoramento da temperatura e da umidade ambiente.

#### 4.2.7.

#### Temperatura x TPH

Nesta seção será avaliada a influência da temperatura na contaminação das colunas. O primeiro foi o segmento em que houve maior índice de contaminação, tanto nas colunas com refletores quanto nas colunas sem refletores, mas também o que sofreu maior influência das variações de temperatura, portanto, as relações entre a temperatura e a contaminação serão feitas somente para os primeiros 5cm de solo indeformado (figura 4.32).

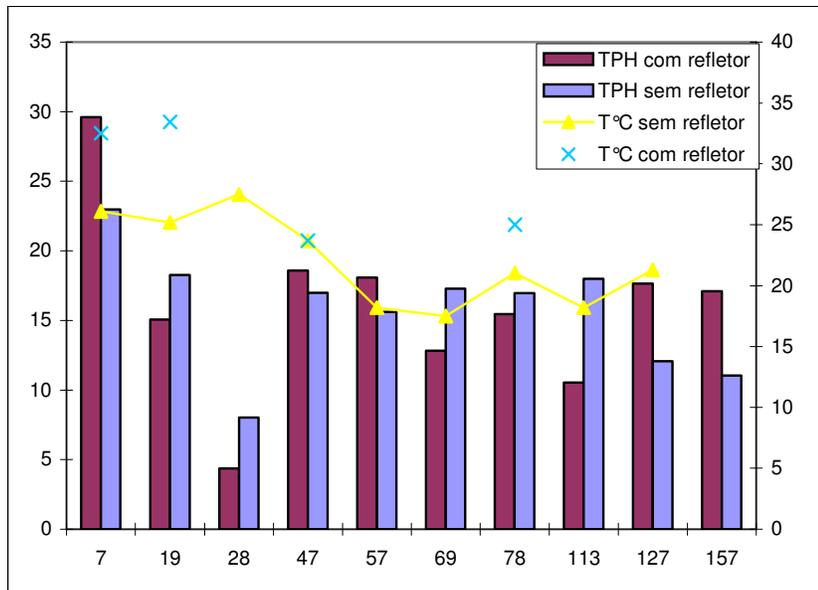


Figura 4.32 – Cruzamento dos dados normalizados da concentração de TPH do primeiro segmento das colunas e dos dados referentes ao monitoramento da temperatura com e sem refletor.

A temperatura mais elevada nas colunas sob influência dos refletores mostrou-se bastante acentuada nos primeiros intervalos de tempo monitorados. Desta forma, foi possível observar visualmente uma mudança no aspecto do óleo. Este que possui uma densidade alta e apresenta-se em um estado bastante pastoso, com o aumento da temperatura, tornou-se mais líquido, o que provavelmente contribuiu para a entrada de um percentual maior de óleo no solo indeformado nas colunas que sofreram esta variação na temperatura, ou seja, nas colunas sob a ação dos refletores. No entanto, passados alguns dias do início do ensaio, esta diferença na concentração de óleo nas colunas com e sem refletor passou a ser menos significativa, voltando a se manifestar somente nos últimos dias de monitoramento.

A biodegradação de hidrocarbonetos totais de petróleo foi plotada em função da temperatura de incubação e não foi verificada uma variação significativa acima de 20°C (Dibble & Bartha, 1979). Portanto, apesar de terem sido verificadas a partir de um programa experimental bastante diferente, as observações vão ao encontro das conclusões a respeito da influência da temperatura nos processos de biodegradação deste trabalho.

#### 4.2.8.

### Temperatura x Atividade Degradadora Total

Nesta seção será avaliada a influência da temperatura na atividade enzimática do primeiro segmento das colunas com e sem refletor (figura 4.33).

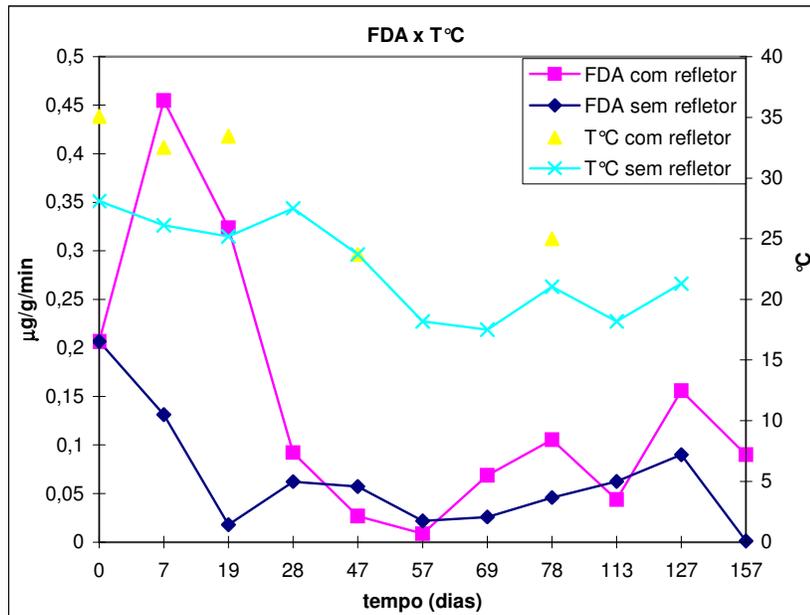


Figura 4.33 – Atividade degradadora total do primeiro segmento das colunas x temperatura.

Pôde-se observar que, no caso das colunas com refletor, em um primeiro momento, a temperatura deve ter tido um efeito estimulante nos microrganismos do solo. Entretanto, a temperatura se manteve aproximadamente 10°C mais elevada nestas colunas somente até o 28º dia de ensaio, mesmo intervalo de tempo em que a atividade enzimática iniciou uma tendência de comportamento bastante semelhante com o das colunas sem refletores. A priori uma variação aproximada de 10°C na temperatura ambiente não pareceu influenciar de forma considerável a atividade microbiana após 28 dias de monitoramento, para o caso específico do presente trabalho.

A temperatura influencia profundamente todos os processos biológicos e pode ter um efeito significativo na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo (Leahy & Colwell (1990), ZoBell (1946) e La Grega (1994)). Portanto, os

resultados encontrados neste trabalho vão de encontro ao que é encontrado na literatura.

De acordo com Dibble & Bartha (1979), o aumento da toxicidade dos hidrocarbonetos a temperaturas elevadas pode se sobrepor à estimulação dos processos metabólicos.

Portanto, este efeito pode ser uma das explicações para a ocorrência de atividades degradadoras semelhantes tanto nas colunas sob a influência dos refletores quanto nas colunas sem refletor no presente estudo.

#### **4.2.9.**

##### **Volatilização / Perda de Umidade**

As perdas por volatilização e de umidade foram monitoradas a partir de pesagens nos momentos de montagem e de abertura das colunas. Os dados obtidos são uma estimativa, uma vez que podem representar tanto a volatilização dos compostos do óleo como também a evaporação da água do solo. Não foram feitas medidas que viabilizassem discutir o quanto corresponde a um ou a outro casos. No entanto, é de se esperar que a contribuição da volatilização do contaminante nesta parcela não seja significativa já que este é considerado pesado, ou seja, pouco volátil. A umidade do solo nos dias de abertura das colunas não pôde ser obtida.

##### **4.2.9.1.**

##### **Volatilização / Perda de Umidade (com refletor)**

A tabela 4.11 mostra os resultados obtidos ao longo de todo o monitoramento nas colunas sob a ação de refletores. As perdas são dadas em gramas ou em termos percentuais, quando comparadas com a massa de solo inicial. A coluna das tabelas referente à porcentagem de óleo total que entrou na coluna diz respeito à massa de óleo total no final do monitoramento sobre a massa de óleo no topo da coluna no início do mesmo. Este dado foi apresentado para que posteriormente possibilite correlacionar a entrada do contaminante com o processo de volatilização.

Com Refletor			
t (dias)	perdas umid./volat. (g)	perdas / peso solo inicial (%)	% óleo total na coluna
7	33,61	5,92	30,23
19	42,82	8,21	15,41
28	82,78	9,72	5,42
47	84,29	10,84	19,60
57	107,49	12,71	20,37
69	116,96	13,56	13,48
78	97,34	12,18	15,85
113	111,35	13,91	10,54
127	182,39	16,16	18,70
157	160,24	13,98	22,23

Tabela 4.11 – Perdas por umidade / volatilização das colunas com refletor.

A figura 4.34 representa as perdas por volatilização em percentual com relação à massa de solo inicial.

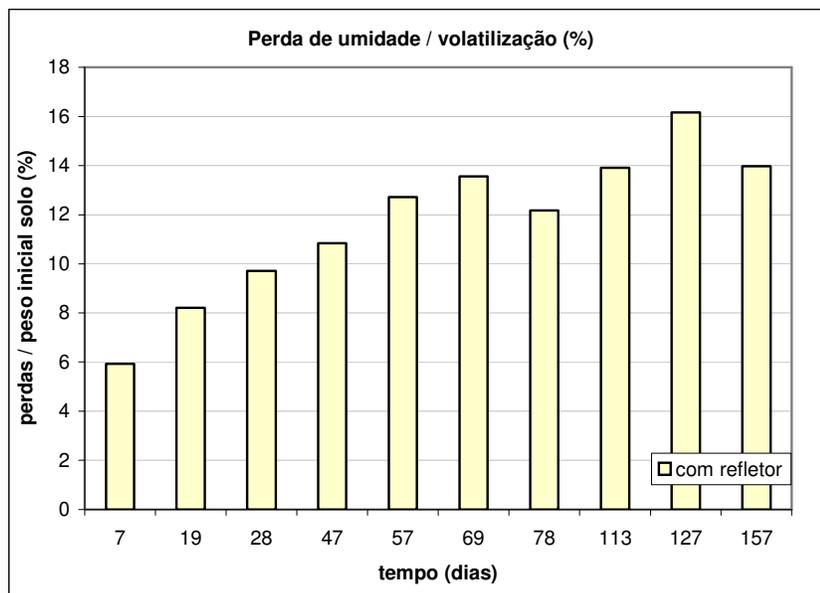


Figura 4.34 – Perdas por umidade / volatilização das colunas com refletor.

Notou-se que existe uma relação diretamente proporcional entre as perdas e a duração do monitoramento.

#### 4.2.9.2.

#### Volatilização / Perda de Umidade (sem refletor)

A tabela 4.12 apresenta os resultados obtidos ao longo de todo o monitoramento nas colunas sem refletores. Assim como no caso das colunas com refletores, as perdas são dadas em gramas ou em termos percentuais quando comparadas com a massa de solo inicial.

Sem Refletor			
t (dias)	perdas umid./volat. (g)	perdas / peso solo inicial (%)	% óleo total na coluna
7	19,25	3,24	25,66
19	47,56	8,71	20,14
28	70,82	7,86	8,96
47	103,13	11,44	17,29
57	108,13	12,24	16,95
69	114,92	12,99	20,09
78	119,79	14,38	18,21
113	131,63	11,80	23,39
127	165,80	14,53	15,67
157	166,25	14,80	15,82

Tabela 4.12 – Perdas por umidade / volatilização das colunas sem refletor.

A figura 4.35 representa as perdas por volatilização em percentual com relação à massa de solo inicial.

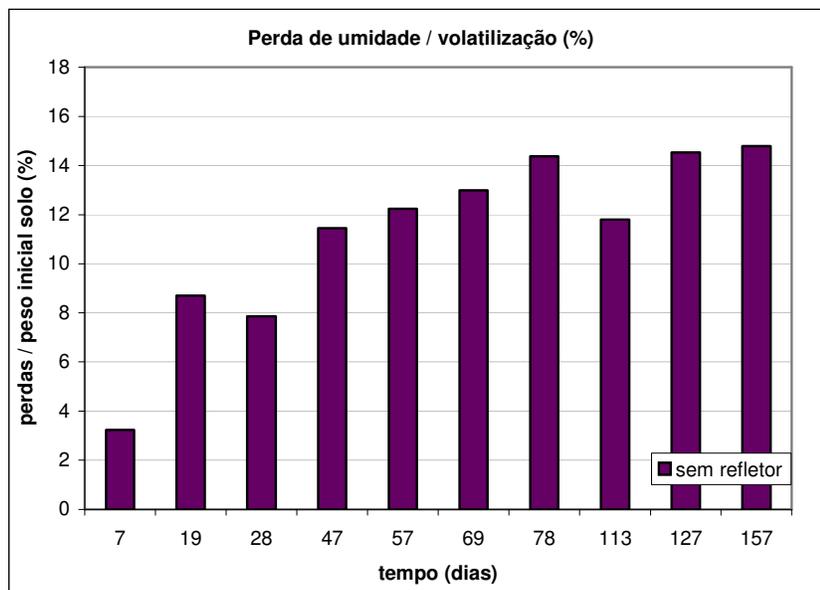


Figura 4.35 – Perdas por umidade / volatilização das colunas sem refletor.

Foi observado um comportamento bastante semelhante ao das colunas com refletores em que as perdas por volatilização e de umidade vão aumentando ao longo do monitoramento, mostrando que o óleo e a água não têm sua volatilização aumentada nesta faixa de 30 a 40°C.

#### 4.2.9.3.

#### Volatilização (com refletor) x Volatilização (sem refletor)

Conforme comentado anteriormente, os dados referentes à volatilização representam tanto a volatilização do próprio contaminante, o óleo, como também a perda de umidade do solo. Tendo em vista que a densidade do óleo em questão é bastante elevada, chegou-se à conclusão que os dados a serem apresentados e discutidos a seguir representam quase que em sua totalidade a perda de umidade do solo indeformado ao longo do monitoramento.

Na figura 4.36 serão apresentados os dados relativos à volatilização tanto nas colunas com refletor, como também nas colunas sem refletor.

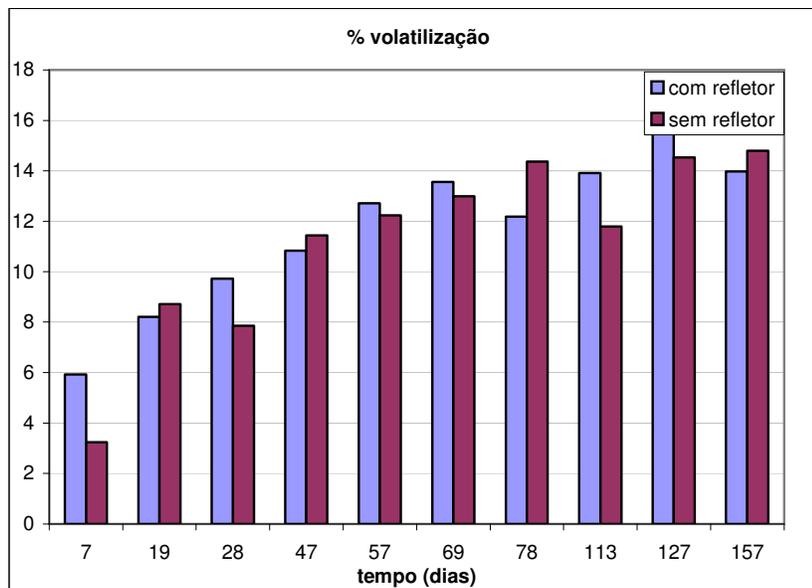


Figura 4.36 – Volatilização com refletor x volatilização sem refletor.

Pôde-se notar que não houve diferenças significativas na volatilização das colunas com e sem refletor. Portanto, o aumento da temperatura causado pela ação

dos refletores não deve ser considerado como um fator de influência na perda de umidade do solo indeformado.

#### 4.2.10.

#### Volatilização (com refletor) x TPH (com refletor)

O objetivo desta seção é tentar correlacionar a umidade do solo com a entrada do contaminante. Inicialmente serão analisados os dados relativos às colunas sob a ação dos refletores. A figura 4.37 representa a volatilização do contaminante e a entrada do óleo, ambas em termos percentuais.

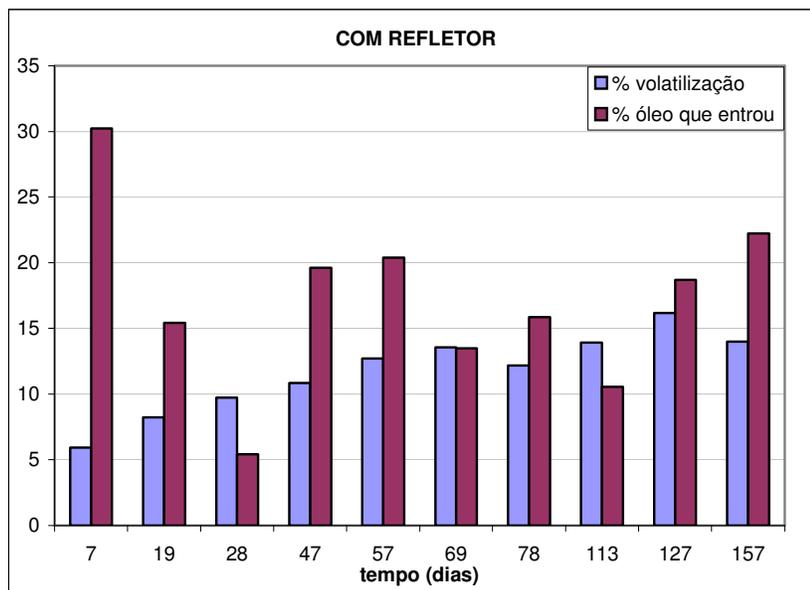


Figura 4.37 – Correlação dos dados de volatilização com o percentual de entrada de óleo nas colunas com refletor.

A volatilização das colunas com refletor variou entre 5% e 20% da massa inicial de solo na coluna. A partir da análise do gráfico pôde ser evidenciada uma tendência de maior penetração do óleo nas colunas em que houve menor perda de umidade. Logo, pode-se dizer que a umidade mais elevada é um fator de favorecimento à entrada do contaminante no solo.

De acordo com Leahy & Colwell (1990), a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo pode ser limitada pela água disponível para o

crescimento e o metabolismo dos microrganismos do solo. Portanto, acredita-se que a perda de umidade por volatilização ao longo do monitoramento, além de dificultar a entrada do contaminante, esteja inibindo a atividade degradadora dos microrganismos do solo e, conseqüentemente, o processo de biodegradação.

#### 4.2.11.

#### Volatilização (sem refletor) x TPH (sem refletor)

Assim como na seção anterior, nesta serão discutidos os dados referentes à volatilização, neste caso, das colunas sem refletor.

A figura 4.38 ilustra graficamente as relações entre as perdas de umidade e a entrada do contaminante nas colunas de solo indeformado.

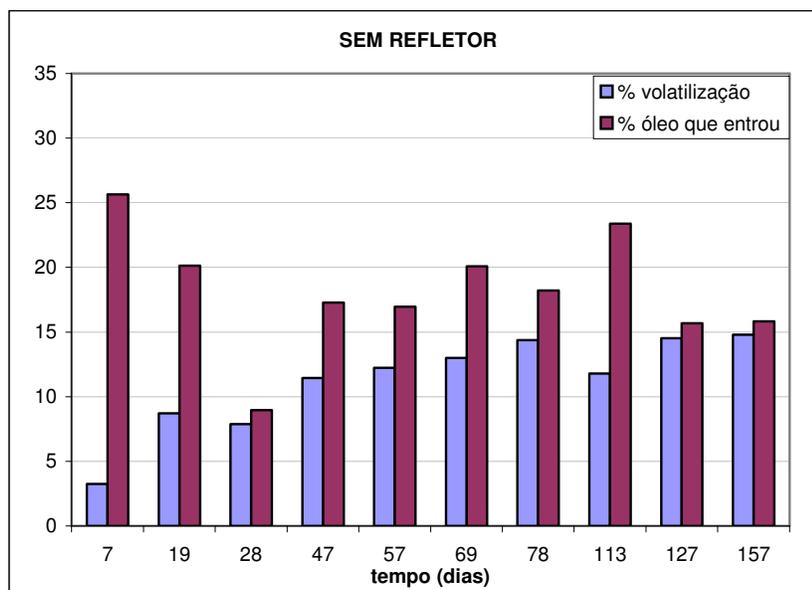


Figura 4.38 – Correlação das perdas por volatilização com o percentual de entrada de óleo nas colunas sem refletor.

A volatilização variou entre zero e 15% da massa inicial de solo nas colunas. Neste caso, assim como nas colunas sob a ação dos refletores, os intervalos de tempo em que houve maior entrada de óleo são coincidentes com os que são caracterizados por menores perdas em termos percentuais. Donde se conclui que para este caso específico, quanto maior a umidade do solo, melhor a mobilidade do contaminante ao longo das colunas, maior a disponibilidade do

contaminante para os microrganismos do solo e, conseqüentemente, sua atividade degradadora.

#### **4.2.12.**

#### **Esferas de Vidro x Solo Residual Indeformado**

Os NAPLs podem representar riscos significativos de contaminação para as águas subterrâneas quando lançados na zona vadosa. O destino, o fluxo e o transporte de contaminantes tais como os hidrocarbonetos de petróleo são governados por interações complexas entre as forças capilares e gravitacionais, pela transferência de massa e por reações químicas e microbiológicas. O processo também é afetado por fatores como a temperatura, a compressibilidade dos solos e dos fluidos, a heterogeneidade dos solos, o volume de contaminante e a geometria da fonte de contaminação. Para uma remediação efetiva dos sítios contaminados é essencial o entendimento do comportamento dos contaminantes em meios porosos (Kechavarzi et al., 2000).

Apesar de não terem sido avaliados neste trabalho os parâmetros relativos ao transporte de contaminantes, foi possível analisar nos dois ensaios a mobilidade do óleo por extração e determinação gravimétrica de TPH, da RMN e da observação visual do avanço da frente de contaminação.

A comparação do comportamento do contaminante nos dois solos teve como fatores limitantes as diferentes durações do monitoramento, as diferentes contaminações iniciais e as diferentes dimensões das colunas. Entretanto, nesta seção será feita a tentativa de avaliar em qual dos solos ensaiados o contaminante apresentou maior facilidade de migrar através do meio poroso. Para isto serão comparados os resultados dos ensaios de contaminação das esferas de vidro e das colunas de solo residual indeformado que não sofreram a influência do aumento de temperatura (sem refletor).

A contaminação mais significativa se deu no primeiro segmento das colunas tanto nas esferas de vidro, quanto no solo indeformado, em intervalos de tempo de 24 e 168 horas (7 dias), respectivamente. Em relação à contaminação inicial, a contaminação no primeiro segmento das colunas de quartzo representou apenas 6,96% da contaminação inicial enquanto a contaminação no mesmo segmento das colunas de solo residual indeformado representou 22,96% da inicial, devido à

distribuição em toda a coluna no solo inerte e a retenção no primeiro segmento no solo residual indeformado.

Apesar de a contaminação nos dois ensaios ter se mostrado consideravelmente mais elevada no primeiro segmento das colunas, no caso do solo arenoso a distribuição do contaminante nos segmentos inferiores a este se deu de forma bastante homogênea, atingindo um valor médio de 4.000 ppm em um período de 24 horas, diferentemente do solo residual em que foram observadas contaminações variáveis nestes segmentos. Há que se levar em consideração, neste caso, os diferentes intervalos de tempo monitorados.

No segundo segmento das colunas, a contaminação das esferas de vidro atingiu em apenas 24 horas valor médio igual a 1,47%, enquanto na feição arenosiltosa do solo residual foi atingido valor de 4,47% somente no último dia de monitoramento.

Na profundidade de 10 a 15cm, correspondente ao terceiro segmento de solo, a contaminação atingiu valores iguais a 1,49% e a 0,77%, nos solos arenoso inerte e residual indeformado, respectivamente.

O destino de contaminantes orgânicos depende não só de suas interações com a fase sólida como também da velocidade de fluxo nos solos (Lehmann et al., 1998). Entretanto, como não são conhecidos os parâmetros relativos ao transporte deste óleo mineral nos meios em questão, não foi possível calcular a velocidade de percolação do contaminante nos mesmos. Porém sabe-se que neste intervalo de tempo de 24 horas referente às colunas de solo arenoso, o óleo atingiu profundidades de até 30cm nos diferentes ensaios. Nas colunas de solo residual, ao final de 157 dias observou-se a presença de óleo no último segmento das mesmas (20cm), no entanto, sua concentração atingiu um valor máximo de 0,52%. Nas colunas de solo arenoso inerte, passadas apenas 24 horas do início dos ensaios (final do monitoramento) foram verificadas concentrações médias de 1,68% e 1,12% em profundidades de 25 cm e 30 cm, respectivamente.

O avanço da frente de contaminação foi de fácil visualização nas esferas de vidro não só devido ao fato de a coluna ser de acrílico, como também devido à própria coloração do solo. No dia de abertura das colunas pôde-se observar que o contaminante teve sua descida caracterizada pela presença de *fingers*. Este mesmo comportamento não foi notado nas colunas de solo residual indeformado. Esta dificuldade pode se dever à coloração mais avermelhada do solo, impossibilitando

a visualização do contaminante, inclusive nos segmentos de maior contaminação. Entretanto, não se descarta a possibilidade de este comportamento não ocorrer neste tipo de solo.

Muito embora os ensaios com solo residual tenham sido realizados em colunas de solo indeformado, o peso específico das mesmas não superou em valores absolutos o peso específico das colunas dos ensaios com esferas de vidro, não representando uma justificativa para a mobilidade mais lenta do contaminante neste tipo de solo. Um fator relevante neste sentido seria o possível retardamento no avanço da frente de contaminação no solo residual causado pelo fato de os processos de biodegradação estarem ocorrendo concomitantemente à descida do óleo.

Solos siltosos possuem menor tamanho de grãos e de poros se comparados a solos arenosos. Devido às forças capilares, poros pequenos tendem a permanecer preenchidos, enquanto poros maiores são prontamente drenados (Fesch et al., 1998). A alta porosidade dos siltes e das argilas implica na menor circulação de água e na menor mobilidade de contaminantes através do meio poroso. Neste caso, seria justificada a menor concentração de óleo no solo residual indeformado.

Dentre as características dos solos que influenciam a interação de um contaminante com um sólido podem ser citadas a mineralogia, a permeabilidade e o teor de carbono orgânico.

A sorção de contaminantes em partículas sólidas está diretamente relacionada com o conteúdo de matéria orgânica dos solos. A superfície de contato em solos siltosos é muito maior do que em outros tipos de solo levando, eventualmente, à maior sorção do contaminante em partículas sólidas e, conseqüentemente, a uma menor mobilidade através dos poros com relação aos solos arenosos. Além disto, a sorção de contaminantes à matriz sólida limita sua disponibilidade para os microrganismos do solo restringindo o processo de biodegradação (Fesch et al., 1998). Em se tratando de solo arenoso inerte, as esferas de vidro não apresentam teor de matéria orgânica em seu conteúdo contribuindo para a maior mobilidade do contaminante neste meio.

Os resultados relativos à perda de umidade nas colunas de solo residual mostraram que os momentos em que houve maior entrada de contaminante corresponderam aos momentos em que houve menores perdas de umidade. Sabe-se que, anteriormente à contaminação, as umidades da feição areno-siltosa S1 e da

coluna de solo arenoso inerte foram iguais a 25% e 5%, respectivamente. Entretanto, como não foi possível calcular a umidade de cada segmento destas colunas ao final dos ensaios, não houve como verificar se a mobilidade do contaminante estaria diretamente relacionada a umidade do solo.

A água no solo influencia não só a aeração como também uma série de processos químicos e microbiológicos (Lehmann et al., 1998), tendo influência direta na degradação de contaminantes. De acordo com Dibble & Bartha (1979), a biodegradação aeróbia de materiais orgânicos em solos é ótima na faixa entre 50% e 70% de sua capacidade de retenção.

Nos ensaios com esferas de vidro, a partir dos resultados das análises de ressonância magnética (RMN), observou-se que, em termos percentuais com relação às suas concentrações iniciais no topo da coluna, os compostos aromáticos e alifáticos parecem ter migrado com uma ligeira diferença em suas proporções. Os resultados sugerem que os aromáticos migraram para o primeiro segmento com maior intensidade do que os alifáticos, podendo ser um indicativo de que, neste caso, os compostos aromáticos possuem maior mobilidade do que outros compostos. No segundo segmento, os compostos foram encontrados guardando as proporções em que se encontravam no topo da coluna, tendo, portanto, migrado e se distribuído igualmente. Em valores absolutos, a concentração de alifáticos, no entanto, mostrou-se, ao longo de todos os segmentos monitorados, consideravelmente mais elevada do que a de aromáticos, como era de se esperar. Comportamento semelhante foi observado nas colunas de solo residual indeformado sob condições normais de temperatura. Entretanto, em se tratando de um solo biologicamente ativo, deve ser considerada não só a mobilidade como também a biodegradação dos compostos alifáticos e aromáticos. Neste caso, os aromáticos encontraram-se em menor proporção, indicando a ocorrência de uma possível degradação preferencial destes compostos nos dois primeiros segmentos das colunas.

Portanto, apesar de não se ter em mãos dados geotécnicos relativos ao transporte deste óleo mineral nos dois tipos de solo estudados, pôde-se concluir, a partir dos resultados das análises químicas, que o contaminante em questão migrou consideravelmente mais rápido no solo arenoso inerte. Entretanto, para uma análise mais detalhada seria necessária a avaliação de mais parâmetros.

Para que os ensaios realizados com o solo inerte sejam validados sugere-se a execução de novos testes com solos naturais a fim de possibilitar a eventual comparação dos resultados. Entretanto, acredita-se que solos naturais arenosos tenham um comportamento diferenciado das esferas de vidro estudadas neste trabalho, a começar pela atividade degradadora dos microrganismos em solos ativos.

No caso de uma contaminação real no campo em perfis de solos semelhantes aos estudados neste trabalho, o óleo mineral em questão atingiria mais rapidamente as águas subterrâneas no solo arenoso, criando uma demanda por ações de remediação imediatas. A baixa mobilidade do contaminante na feição areno-siltosa do solo residual retardaria a contaminação dos lençóis freáticos. Conforme observado no desenvolvimento deste estudo, não só o contaminante apresentou grande susceptibilidade à degradação por processos bióticos como também a população microbiana do solo residual apresentou considerável potencial degradador.