



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

XII-001 – ESTUDO DA BIODEGRADAÇÃO DO FTALATO DE DI-2-ETILHEXILA EM SOLOS SAPROLÍTICOS UTILIZANDO ENSAIOS DE RESPIROMETRIA

Silvia Marta Castelo de Moura Carrara⁽¹⁾

Engenheira Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Mestre em Saneamento pela UNICAMP. Doutora em Engenharia Hidráulica e Sanitária pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Dione Mari Morita

Engenheira civil pela Universidade Mackenzie, doutora pela EPUSP, docente e pesquisadora do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Maria Eugênia Boscov

Engenheira civil, mestre e doutora pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, docente e pesquisadora do Departamento de Estruturas e Fundações da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Av. Prof. Almeida Prado, travessa 2, nº 271 - Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Butantã - São Paulo – SP - CEP: 05508-900 - Brasil - Tel: (11) 9236-0889-



smcarrar@usp.br

RESUMO

O ftalato de di-2-etilhexila- DEHP- é um plastificante utilizado como matéria-prima na fabricação do PVC e é um aditivo utilizado em vários produtos, como resinas para tintas e vernizes, adesivos e plásticos em geral. O DEHP faz parte da lista dos 126 poluentes prioritários definidos pelo órgão de proteção ambiental dos Estados Unidos e de uma classe de compostos que causa disfunções endócrinas ao ser humano, considerado como um "endocrine disrupting compound"- EDC. Dentre os ftalatos existentes, o DEHP é um dos mais difíceis de serem biodegradados. No Brasil, ainda não existem leis que regulamentem o lançamento dos ftalatos no meio ambiente. O presente trabalho teve por objetivo verificar a biodegradação do DEHP nos teores de 1 mg/kg, 10 mg/kg e 100 mg/kg em solo saprolítico, utilizando ensaios de respirometria, com e sem a introdução de microrganismos adaptados a ftalatos. Os resultados dos estudos em respirômetros indicaram que microrganismos indígenas da camada inferior do perfil do solo não foram capazes de biodegradar o DEHP em nenhum dos teores estudados (1, 10 e 100 mg/kg). No entanto, microrganismos adaptados degradaram acima de 99% e 96% do DEHP nos solos contaminados com 10 e 100 mg/kg, respectivamente, em 71 e 40 dias de incubação. Os ensaios de respirometria produziram resultados que podem auxiliar nas tomadas de decisão sobre a viabilidade da aplicação de técnicas de biorremediação em solos contaminados com o DEHP.

PALAVRAS-CHAVE: respirometria, solos tropicais, ftalato de di-2-etilhexila, biodegradação.

INTRODUÇÃO

Os ésteres de ácidos ftálicos são compostos orgânicos amplamente utilizados pelas indústrias para produção de lubrificantes, colas, repelentes de insetos e plásticos. Dentre os ftalatos existentes, o ftalato de di-2-etilhexila (DEHP) é um dos mais usados por ser uma das matérias-primas do PVC flexível (ROSLEV et al, 1998).

O DEHP faz parte da lista dos 126 poluentes prioritários definidos pelo órgão de proteção ambiental dos Estados Unidos, EPA. Dentre os ftalatos existentes, o DEHP é um dos mais difíceis de serem biodegradados. No Brasil, ainda não existem leis que regulamentem o lançamento dos ftalatos no meio ambiente.

Devido à baixa solubilidade em água e ao alto coeficiente de partição octanol/água, os ésteres de ácidos ftálicos tendem a acumular nos sedimentos e no solo. O nível de acúmulo depende da solubilidade, do coeficiente de partição e

das taxas de degradação de cada um dos ftalatos (GIAM et al, 1980). Tais compostos são lentamente degradados no solo por microrganismos indígenas e os mecanismos que regulam tal degradação ainda não são bem entendidos (ROSLEV et al, 1998).

Nos últimos anos, tem sido dada uma atenção especial por parte dos pesquisadores para uma classe de compostos denominados "endocrine disrupting compounds" (EDCs). São substâncias exógenas, que podem causar efeitos nos processos de reprodução e desenvolvimento humano, como diminuição da fertilidade e hermafroditismo. O DEHP faz parte dessa classe de compostos.

O Inventário de fontes prioritárias de poluição da CETESB (2000) mostrou que foram produzidos no Estado de São Paulo em 2000, 342.455 t de resíduos Classe I, considerados como perigosos, 17.461.471 t de resíduos Classe II, os não inertes, e 6.651.725 t de resíduos Classe III, os inertes. Os ftalatos podem estar presentes em todas as classes de resíduos, por serem matéria-prima de inúmeros produtos usados pelo Homem.

Os solos e as águas subterrâneas podem ser contaminados não só por disposição inadequada de efluentes, de resíduos industriais e domésticos, mas também por acidentes envolvendo produtos químicos tóxicos. Segundo a CETESB (2001), a utilização de valores limites de poluentes no solo constitui um dos instrumentos para tomada de decisão em relação à necessidade ou não de intervenção em áreas contaminadas. No Brasil, a lista de valores de intervenção para solos e águas subterrâneas não inclui os ftalatos. Na Holanda, por exemplo, são fixados valores de qualidade para solos contendo diferentes teores de matéria orgânica e de argila. Para solos isentos de argila e de matéria orgânica, o valor de intervenção para a soma dos ftalatos deve ser de 12,0 mg/kg; já para solos com teor de argila de 25% e 10% de matéria orgânica, o teor de intervenção para a soma dos ftalatos é de 60 mg/kg.

Diante dos danos que o DEHP pode causar ao ser humano e ao meio ambiente, este trabalho teve por objetivo avaliar a biodegradação do DEHP em um solo saprolítico contaminado, por meio de ensaios respirométricos, utilizando microrganismos autóctones do solo e microrganismos adaptados, provenientes do tanque de aeração de um sistema de lodos ativados do processo de tratamento de águas residuárias de uma indústria de plastificantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da biodegradação do DEHP foi feito através de ensaios de respirometria, utilizando o respirômetro de Bartha, no qual foi possível observar a biodegradação última do composto orgânico por meio da formação de CO₂.

O solo empregado na pesquisa foi coletado no campus da Universidade de São Paulo, que foi passado em peneira com abertura de 2,0 mm. O solo apresentou a seguinte distribuição granulométrica: 24% de argila, 35% de silte e 41% de areia, sendo 36% areia fina.

O teor de umidade, a capacidade de campo, bem como o pH e a curva de neutralização do solo foram determinados de acordo com a norma da CETESB L6.350 (CETESB,1990).

Foram utilizados 24 respirômetros - 12 para o ensaio de respirometria 1, em que se estudou a biodegradação do DEHP com microrganismos indígenas, e 12 para o ensaio 2, onde foram utilizados microrganismos adaptados ao DEHP.

No ensaio 1, em cada respirômetro-teste foram colocados 50 gramas de solo (base seca) contaminado, soluções com nutrientes e os teores de DEHP no solo estudados foram de 1, 10 e 100 mg/kg. Nos respirômetros-controle foram adicionados, apenas, as soluções nutrientes e o solo não contaminado. O ensaio 2, seguiu o procedimento semelhante ao ensaio 1, porém, acrescentou-se também o lodo com os microrganismos adaptados.

O lodo utilizado na pesquisa foi coletado no tanque de aeração do sistema de tratamento de lodos ativados de uma indústria de plastificantes.

Os nutrientes utilizados foram o sulfato de amônio e o fosfato di potássico. Diante da razão C:N de 60:1 e C:P de 300:1, recomendada pela norma CETESB L6.350 (1990), foram calculadas as massas de nutrientes adicionadas em 50 g de solo seco.

O pH do solo foi ajustado para 7,5 com a introdução de 20 mg CaCO₃ em cada 10 g de solo (base seca), de acordo com a curva de neutralização. Antes da incubação, o teor de umidade do solo em cada respirômetro foi ajustado a um valor correspondente a 70% da capacidade de campo.

Os filtros dos respirômetros foram preenchidos com cal sodada para a absorção do CO_2 do ar, mantendo a válvula de ventilação fechada durante a incubação.

Os respirômetros foram incubados a 20°C e a medição de CO_2 foi realizada com maior frequência nos primeiros dias, passando para medições semanais após 15 dias de incubação. Para cada um dos teores ensaiados (1, 10 e 100 mg/kg) e para o controle (solo sem adição de DEHP), foram feitas medidas de CO_2 em triplicata.

RESULTADOS

O solo saprolítico utilizado nos experimentos apresentou, após a coleta e secagem ao ar, teor de umidade, igual a 0,78% e foi determinado um valor médio de capacidade de campo igual a 43,2%. O teor de umidade do solo em cada respirômetro foi ajustado para 30,2%, que correspondia a 70% da capacidade de campo.

Comparações de produções acumuladas de gás carbônico entre os respirômetros-teste e controle permitem verificar a atividade microbiana no solo e constatar a ocorrência da biodegradação última do contaminante. A Figura 1 apresenta a produção de CO_2 acumulada, ao longo do período de incubação, nos respirômetros teste e controle do ensaio 1.

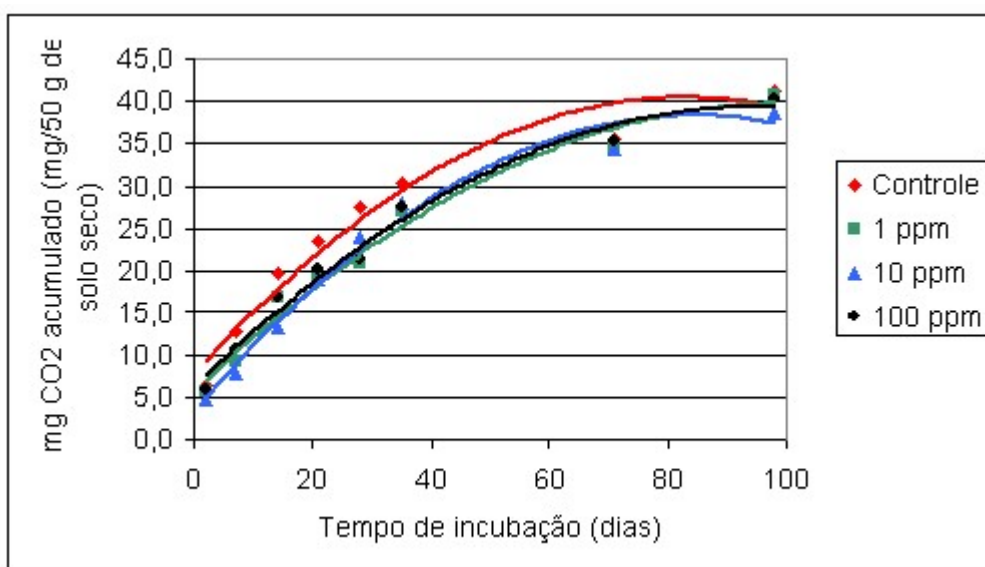


Figura 1: Produções acumuladas de gás carbônico ao longo do tempo no ensaio de respirometria 1.

Conforme pode ser observado na Figura 1, não houve biodegradação última do DEHP no ensaio de respirometria 1, visto que a produção acumulada de CO_2 nos respirômetros-controle foi maior do que a nos respirômetros-teste.

A Figura 2 apresenta a produção de CO_2 acumulada, ao longo do período de incubação, nos respirômetros teste e controle do ensaio 2.

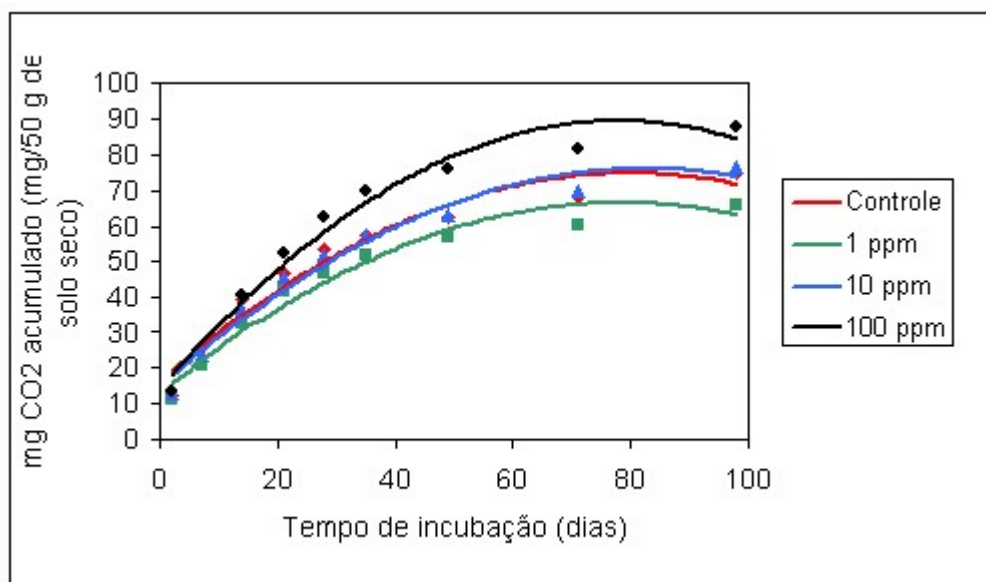


Figura 2: Produções acumuladas de gás carbônico ao longo do tempo no ensaio de respirometria 2.

No ensaio de respirometria 2, as massas de CO₂ acumuladas produzidas nos respirômetros-teste contaminados com 1, 10 e 100 mg/kg foram, respectivamente, 66,1 mg; 76,7 mg e 88,0 mg/50 g de solo seco e a massa de CO₂ acumulada gerada no respirômetro-controle foi de 75,3 mg/50 g de solo seco. Assim, a massa de gás carbônico referente a biodegradação nos respirômetros de 10 mg/kg foi de 1,4 mg CO₂/50 g de solo seco e no de 100 mg/kg, a massa de CO₂ devido a biodegradação foi de 13,0 mg CO₂/50 g de solo seco. Desta forma, as porcentagens de biodegradação obtidas para os solos contaminados com 10 mg/kg e 100 mg/kg de DEHP foram, respectivamente, superior a 99% em 71 dias e 96% em 40 dias de experimento. Os resultados confirmam os obtidos por SHANKER; RAMAKRISHNA; SETH (1985), que verificaram uma remoção de 92% do DEHP inicialmente introduzido (500 mg/kg) em 30 dias de experimento.

A quantidade biodegradada de DEHP no solo foi obtida subtraindo-se a massa de CO₂ produzida acumulada ao longo do período de incubação em cada respirômetro-teste da do controle. Havendo a biodegradação completa do DEHP presente nos solos contaminados, pela estequiometria, a quantidade de CO₂ gerada nos respirômetros com 1 mg/kg, 10 mg/kg e 100 mg/kg de DEHP em 50 gramas de solo seco são, respectivamente, 0,1 mg; 1,4 mg e 13,5 mg CO₂.

Na Figura 3, pode ser verificada a evolução da biodegradação do DEHP, a partir da quantidade de CO₂ gerada acumulada ao longo do tempo, para os teores de 10 e 100 mg/kg.

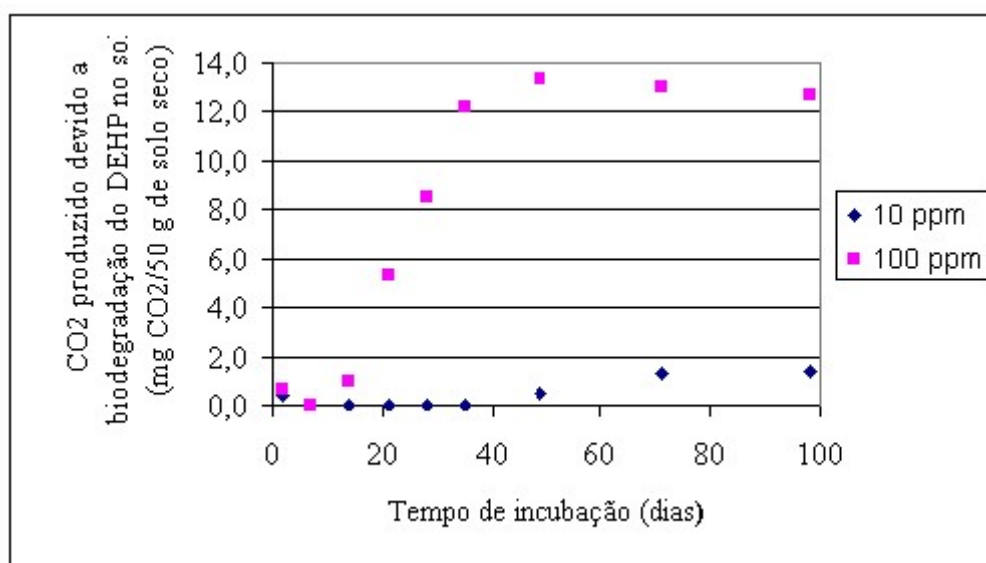


Figura 3: Biodegradação última do DEHP presente no solo contaminado com 10 e 100 mg/kg no ensaio de

respirometria 2.

Na Figura 3, observa-se que a biodegradação efetiva para o teor de 10 mg/kg só iniciou após 35 dias de incubação; por outro lado, pôde ser constatado que em torno do quadragésimo dia de incubação, o DEHP presente no respirômetro-teste contaminado com 100 mg/kg foi quase totalmente degradado (96%) e, após essa data, não houve incremento na quantidade de CO₂ gerada.

Foi possível constatar, também, que a fase de adaptação ("lag") dos microrganismos foi mais rápida para o solo contaminado com 100 mg/kg do que com 10 mg/kg. MADSEN et al (1999) verificaram através de estudos respirométricos, que as taxas de mineralização do DEHP aumentaram com a elevação do teor do ftalato no solo de 1,6 mg/kg para 35,1 mg/kg em solos misturados com lodos de esgotos.

Utilizando equações desenvolvidas a partir da cinética da reação de degradação do DEHP no solo misturado com lodo de esgoto doméstico em diferentes teores, MADSEN et al (1999) verificaram que 41% do DEHP permaneceriam no solo após 1 ano em condições aeróbias. Esta conclusão corrobora com os resultados obtidos nesta pesquisa, em que a introdução de microrganismos adaptados ao poluente foi de extrema importância para a agilidade do processo de degradação, visto que se obteve remoção de 96% do DEHP em 40 dias, ao passo que com microrganismos autóctones não houve biodegradação nos 102 dias de incubação.

Não se verificou biodegradação última no teor de 1 mg/kg, em nenhum dos ensaios realizados. Neste teor, a massa de CO₂ gerada devido a biodegradação foi muito baixa e foi imperceptível a diferença existente entre a quantidade gerada no controle da do respirômetro teste, podendo estar dentro da margem de erro do experimento. Além disso, KOBAYASHI & RITTMANN (1982), afirmaram que em baixas concentrações, a energia obtida pela lenta utilização do substrato é insuficiente para manter os microrganismos ou as concentrações podem ser insuficientes para induzir a produção de enzimas necessárias à degradação do substrato.

NUVOLARI (1996) afirmou que os testes respirométricos mostraram ser uma excelente ferramenta no acompanhamento do processo de degradação da matéria orgânica do solo.

No estudo de biodegradação do DEHP com teores de 1, 10 e 100 mg/kg, obteve-se resultados positivos quando foram utilizados microrganismos adaptados, entretanto, não foi possível tirar conclusões para o teor de 1 mg/kg; assim, este ensaio torna-se viável para teores maiores do que 10 mg/kg, sendo menos imprecisos para teores superiores a 100 mg/kg.

Nesta pesquisa, pôde ser verificado que os ensaios de respirometria podem auxiliar nos estudos de biodegradação de poluentes perigosos em solos contaminados.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos na pesquisa, pode-se concluir que:

- Não houve biodegradação última do DEHP nos solos contaminados com 1, 10 e 100 mg/kg nos quais foram utilizados apenas os microrganismos indígenas do solo saprolítico;
- Nos respirômetros com solo contaminado com 10 mg DEHP/kg e 100 mg DEHP/kg em que foram utilizados microrganismos adaptados ao DEHP, houve remoção superior a 99% em 71 dias de incubação e igual a 96% em 40 dias de incubação, respectivamente, do ftalato do solo;
- Não foi possível detectar a ocorrência de biodegradação última para o teor de 1 ppm;
- A introdução de microrganismos adaptados ao poluente no solo contaminado foi fundamental para a agilidade do processo de biodegradação;
- Os ensaios de respirometria produziram resultados que podem auxiliar nas tomadas de decisão sobre a viabilidade da aplicação de técnicas de biorremediação em solos contaminados com o DEHP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CARRARA, S. M. C. M. Biorremediação de áreas contaminadas por plastificantes: caso do ftalato de di-2-etilhexila. 2003. 400 p. Tese (Doutorado)_ Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
2. CETESB Determinação da biodegradação de resíduos- método respirométrico de Bartha. Norma L6.350. São Paulo: CETESB, Abril/1990. 15 p.
3. CETESB Inventário de fontes prioritárias de poluição. São Paulo: CETESB, 2000. CD-ROM.

4. CETESB Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. 2 ed. São Paulo: 2001. 389 p.
5. GIAM, C. S. et al Phthalic acid esters. In: HUTZINGER, O. (ed.) The handbook of environmental chemistry. Berlin: Springer, 1980. p. 67-142
6. KOBAYASHI, H., RITTMANN, B. E. Microbial removal of hazardous organic compounds. Environmental Science & Technology, v. 16, n. 3, p. 170A-183A, 1982.
7. MADSEN, L., THYME, J., HENRIKSEN, K., MOLDRUP, P., ROSLEV, P. Kinetics of di-(2-ethylhexyl) phthalate mineralization in sludge-amended soil. Environmental Science and Technology, v. 33, p. 2601-2606, 1999.
8. NUVOLARI, A. Aplicação de lodo de esgotos municipais no solo: ensaios de Respirometria para avaliar a estabilidade do lodo. 1996. 158 p. Dissertação (Mestrado)_ Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1996.
9. ROSLEV, P. et al Degradation of phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate by indigenous and inoculated microorganisms in sludge- amended soil. Applied and Environmental Microbiology, v. 64, n. 12, p. 4711-4719, 1998.
10. SHANKER, R., RAMAKRISHNA, C., SETH, P. K. Degradation of some acid esters in soil. Environmental Pollution, v. 39, series A, p. 1-7, 1985.