

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE BIORREMEDIAÇÃO LANDFARMING PARA REMOÇÃO DE REJEITOS ORIUNDOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE GASOLINA

Jucelino dos Santos¹
Jéssica Caroline Freitas Cavalcante²
José Carlos Aguiar da Silva³
Lenilde Mérgia Ribeiro Lima⁴
Lígia Maria Ribeiro Lima⁵

INTRODUÇÃO

Na indústria do petróleo e derivados é crescente a preocupação com os impactos ambientais decorrentes de suas atividades que geram volumes consideráveis de resíduos sólidos, dentre os quais solos contaminados por hidrocarbonetos (CASTRO *et al.*, 2005). Portanto, a busca por soluções que apresentem alto desempenho técnico, bem como custos compatíveis com a sua escala de aplicação é uma necessidade urgente dentro do setor de petróleo e gás. Solos contaminados com hidrocarbonetos podem ser tratados por diversos processos biológicos, físicos, químicos, físico-químicos ou térmicos (MARIANO, 2005). Os bioprocessos de tratamento utilizam organismos, tais como bactérias e fungos, e/ou vegetais para reduzir ou eliminar compostos perigosos ao meio ambiente (PICADO *et al.*, 2001).

Entre as principais vantagens do emprego dos processos biológicos está o seu baixo custo quando comparado com os processos convencionais. Destaca-se que o processo ocorre com baixo consumo de energia e que causa poucas mudanças nas características físicas, químicas e biológicas no local onde são aplicados (URURAHY, 1998).

As técnicas operacionais de um *Landfarming* incluem: aeração do solo; umidificação; adição de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio – macronutrientes); e, em alguns casos, bioaugmentação com microrganismos previamente selecionados. Os microrganismos responsáveis pela biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo são as bactérias (aeróbias e anaeróbias), os fungos e as microalgas (MPHEKGO; CLOETE, 2004).

De acordo com Hamdi *et al.* (2007) a tecnologia *Landfarming* apresenta excelente relação custo-benefício quando comparada aos demais processos de tratamento de resíduos sólidos. No entanto, alguns requisitos operacionais devem ser rigorosamente obedecidos a fim de obter significativa biodegradação de hidrocarbonetos e a formação de metabólitos não tóxicos (ABNT NBR ISO 13.894).

Diante do exposto surgiu a necessidade de avaliar a viabilidade da técnica de biorremediação *Landfarming* para remoção dos rejeitos contaminantes oriundos do processo de adsorção de gasolina, descartados sem tratamento em lixeira comum. A carga (gasolina

¹ Graduando do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, jumineracao85@gmail.com;

² Graduada pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, carolzinacaval@gmail.com;

³ Doutor pelo Curso de Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande- UFCG, aguiarcarl@gmail.com;

⁴ Doutora pelo Curso de Química da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, mergia@gmail.com;

⁵ Professora orientadora: Doutora pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, ligiauepb@gmail.com.

retida na palha do milho em pó) foi obtida em pesquisa desenvolvida na Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados como materiais de estudo o solo em condições de campo (descontaminado) e o rejeito do processo de adsorção, a palha do milho na forma de pó impregnada com gasolina. Os experimentos de biorremediação, utilizando o biorreator, foram desenvolvidos no Laboratório de Pesquisa de Ciências Ambientais (LAPECA/CCT/UEPB). As análises físico-químicas do solo foram realizadas no Laboratório da Embrapa Algodão e a de Demanda Química de Oxigênio (DQO) da água na EXTRABES/UEPB, todos localizados na cidade de Campina Grande, Paraíba.

Inicialmente foi confeccionado o biorreator horizontal em material de vidro, medindo 50x30x20 cm, para o monitoramento da técnica de biorremediação *Landfarming*, em escala de laboratório simulando situação real de campo, o mesmo foi preenchido com solo sem contaminação a uma altura de 20 cm, representando a camada arável da maioria dos solos da região Nordeste.

Após o acondicionamento do solo no biorreator, iniciou-se o procedimento experimental com a adição do rejeito vegetal, palha de milho (*Zea mays L.*) na forma de pó contaminada com gasolina para posterior degradação dos contaminantes hidrocarbonados, obtidos do processo de adsorção de gasolina. A carga (gasolina retida na palha do milho) a ser tratada quando colocada em contato com o solo descontaminado foi acomodada no biorreator horizontal de vidro e em seguida misturada.

O solo utilizado para a biorremediação foi umedecido e revolvido duas vezes por semana, para que fosse obtida uma melhor uniformidade na distribuição da carga contaminante. No período do tratamento foi feito o monitoramento do experimento por meio da quantificação dos parâmetros temperatura utilizando um termômetro, umidade e potencial hidrogeniônico (pH) com um medidor tipo 3x1.

Foram realizadas análises físico-químicas do solo no início e no final do experimento, para análise da eficiência da aplicação da técnica *Landfarming* na remoção do contaminante derivado do petróleo (gasolina) retido no rejeito obtido no processo de adsorção. Após os resultados finais das análises do solo foi feita a comparação dos mesmos, no início e no final do experimento, determinando as prováveis mudanças químicas que seriam necessárias ao desenvolvimento da técnica de biorremediação *Landfarming*.

O procedimento experimental para determinação da umidade do solo constou da umidificação do mesmo de forma manual, duas vezes por semana, diretamente no biorreator *Landfarming*. A quantificação da água utilizada para umedecimento foi determinada pela quantidade de água utilizada para umedecer a amostra até que a mesma atingisse a capacidade de campo ou a umidade de no mínimo 60%. A aeração do solo foi promovida pelo revolvimento manual, utilizando-se uma pá de mão para jardinagem. O procedimento de umedecer e revolver o solo duas vezes por semana foi importante para a obtenção de uma melhor uniformidade na distribuição do contaminante e maior atividade microbológica no mesmo, para assim promover uma maior degradação do contaminante contido no solo.

As determinações de massa de solo foram feitas em balança analítica, por diferença de peso seco e peso úmido. As amostras do solo foram retiradas do biorreator e transferidas para um recipiente plástico de tamanho menor, com capacidade para 2 L, para realização das análises necessárias. A temperatura do experimento foi monitorada diariamente em horário pré-estabelecido, e em seguida calculou-se a média ao final de cada semana para que fosse possível classificar as principais bactérias atuantes na temperatura média obtida. A quantificação do pH do solo foi realizada nos 1º, 4º e 8º mês do experimento. O pH foi

medido por diluição, pesando-se cerca de 20 g do solo seco bruto em um béquer de 100 mL. Antes da retirada do solo, o mesmo foi revolvido no biorreator para então ser retirada a amostra desejada. Os pontos de coleta eram feitos em 3 (três) camadas da profundidade do reator e 3 (três) pontos no sentido do comprimento, as amostras era misturadas de forma a ficarem bem uniformes. A essa amostra de solo foram adicionadas 20 mL de água destilada, e em seguida colocou-se em agitação por 30 minutos. Após agitação, a amostra ficou em descanso até o solo decantar e o pH da solução foi então medido com o equipamento.

O método empregado para determinação do valor da DQO foi o da refluxação fechada ou digestão de pequenas amostras – modificado – método B. Esta metodologia aplica-se a águas brutas em geral (rios, represas, mananciais), águas poluídas, efluentes industriais, efluentes domésticos e lodos, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Esse teste para determinação da DQO, realizado na EXTRABES/UEPB, tem modificações em relação ao proposto pelo *Standart Methods* na preparação de alguns reagentes químicos para que assim as soluções se ajustem a uma maior precisão na determinação, dentro de uma faixa de 0 a 1000 mg.L⁻¹. Para amostras com valores de DQO superiores a 1000 mg.L⁻¹, as diluições são feitas de forma a adequar o valor para a faixa mencionada.

DESENVOLVIMENTO

Nos últimos anos tem ocorrido um grande número de incidentes que contaminam os corpos aquáticos, ocasionados pelo derramamento de petróleo bruto ou de seus produtos refinados, decorrentes de problemas nos tanques de armazenamento ou plataformas, vazamentos em navios ou explosões de poços (SOUZA *et al.*, 2011).

A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) estimou, na década de 1999, que existiam aproximadamente 2 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos, destes, 600.000 mil ou 30%, vazaram ou apresentavam vazamentos (CARVALHO, 2014).

As diversas classes de hidrocarbonetos presentes nos derivados de petróleo apresentam diferenciada susceptibilidade ao ataque microbiano. Os hidrocarbonetos mais simples, ou seja, os alifáticos de cadeia curta não ramificada são os mais facilmente decompostos. Por outro lado, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos requerem maior tempo para a decomposição (OLIVEIRA; DE FRANÇA, 2004), embora alguns hidrocarbonetos heterocíclicos ramificados, às vezes, sejam mais recalcitrantes que os hidrocarbonetos aromáticos.

A toxicidade de hidrocarbonetos é amplamente estudada, podendo-se destacar que esta característica para alguns hidrocarbonetos é fortemente relacionada à sua estrutura química e sua hidrofobicidade (não afinidade com a água), ou seja, os hidrocarbonetos mais solúveis em água são menos tóxicos (SOUZA *et al.*, 2011). Lewis e Pryor (2013) observaram que partículas de óleos em contato com a água formam uma película superficial, diminuindo a penetração de luz e consequentemente impedindo a transferência de oxigênio.

Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido pesquisadas para a degradação ou imobilização destes compostos. Desta forma, o desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento de efluentes que combinem índices cada vez menores de substâncias tóxicas e baixo custo, é de extrema importância. O processo de adsorção apresenta-se como um método alternativo ao tratamento destes efluentes (PERIN *et al.*, 2006), é uma operação de transferência de massa de uma fase fluida para uma fase sólida, esse fenômeno ocorre na superfície do sólido (RUTHVEN, 1984).

A técnica de biorremediação é um processo no qual os organismos vivos, normalmente plantas ou microrganismos, são utilizados tecnologicamente para remover ou reduzir (remediar) poluentes no ambiente. Este processo biotecnológico de remediação tem

sido intensamente pesquisado e recomendado pela comunidade científica atual como uma alternativa viável para o tratamento de ambientes contaminados, tais como águas superficiais, subterrâneas e solos, além de resíduos e efluentes industriais em aterro de contenção (GAYLARD *et al.*, 2005).

A biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo pode ser limitada devido às condições ambientais desfavoráveis à sobrevivência da atividade microbiana degradadora no solo. Além disso, depende também da natureza e concentração do contaminante. Alguns dos fatores que influenciam o processo de biodegradação de contaminantes orgânicos são: o tipo de solo, a disponibilidade de nutrientes, os aceptores e doadores de elétrons, o oxigênio, a temperatura, a umidade, o potencial redox (Eh) e o potencial de hidrogênio (pH) (MARTINS, 2015).

Existem alguns fatores que são fundamentais para a eficiência da atividade microbiana na biodegradação dos hidrocarbonetos, que podem ser divididos em fatores físicos e químicos (SILVEIRA, 2016). Os principais parâmetros físicos que influenciam na degradabilidade são: natureza física da matriz onde o composto é encontrado (solo, água, sedimento), temperatura e luz. Diversos fatores químicos podem influenciar, acelerando ou reduzindo, a taxa de degradação de um poluente. Entre esses fatores incluem-se a composição química da matriz ambiental, que define a capacidade nutritiva, o potencial hidrogeniônico (pH), umidade, teor de oxigênio dissolvido (OD), o potencial redox do meio e a composição e estrutura química do poluente (GAYLARD *et al.*, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise realizada no solo antes de se iniciar o revolvimento do mesmo, apresentou um pH 8 nos três pontos de coletas. Também não ocorreram diferenças significativas de umidade entre as profundidades estudadas. Sendo que, a maior profundidade também foi a de maior umidade. Isso se deve, possivelmente, ao acúmulo de água nas camadas mais profundas do solo, e nesse caso, no reator *Landfarming*, onde é mais difícil acontecer escoamento subsuperficial do excesso de água, como também, a perda por evaporação da mesma, por não se encontrar em condições de campo e sim, em bancada de laboratório e à sombra. A umidade foi monitorada e ajustada para cerca de 60%.

Para a realização das análises de pH e umidade após a técnica de biorremediação do solo, as amostras foram coletadas em 3 (três) pontos distintos. A análise realizada no solo após revolvimento do mesmo e a adição da palha de milho contaminada com gasolina, apresentou um pH 7 nos três pontos de coletas. Também não ocorreram diferenças significativas de umidade entre as profundidades estudadas. Sendo que, a maior profundidade também foi a de maior umidade.

É possível observar que o pH passou por um processo de redução, credita-se tal evento ao caráter ácido da formação de metabólitos que foram biodegradados em água e dióxido de carbono. O pH mantido na faixa neutra dificulta a formação de fungos filamentosos, porém é favorável ao crescimento de bactérias.

Pode-se afirmar por meio dos resultados dos parâmetros físico-químicos do solo em condições de campo, isto é, com solo descontaminado que o solo em condições de campo (descontaminado) utilizado no experimento possui granulometria mediana, teor de matéria orgânica (M.O.) elevado, potencial hidrogeniônico (pH) neutro, elevado percentual de cálcio (Ca^{+2}), enxofre (S) e fósforo (P) e uma boa capacidade de troca de cátions (CTC). De modo geral, pode-se considerar como um solo de média a alta fertilidade natural. Porém, também é possível observar um baixo teor de sódio (Na^{+2}), potássio (K^{+2}) e alumínio trocável (H+Al), o que indica que para utilização agrícola se faz necessário uma reposição desses nutrientes com adubação química específica.

Com base nos resultados dos parâmetros físico-químicos do solo contaminado com gasolina, pode-se observar os valores dos parâmetros físico-químicos para o solo com a adição da palha de milho contaminada com gasolina, o teor de matéria orgânica (M.O.) apresentou um aumento significativo, de 15,7 (solo descontaminado) para 71,0 (solo com carga contaminada), o que é justificável pelo fato da gasolina ser composta por hidrocarbonetos. O valor do pH mostrou-se ácido (5,7) e os percentuais de cálcio (Ca^{+2}), enxofre (S) e fósforo (P) foram elevados. A CTC manteve-se boa.

A relação Ca/Mg foi de 1,5, de acordo com a literatura atingiu a faixa estreita. O valor reduzido em relação ao solo em condições de campo se deu pela acidificação também ocorrida. Outras relações também devem ser estabelecidas para os cátions benéficos ao solo: Mg/K (2,41) (faixa média 2 - 4; faixa adequada 5 – 15), (Ca + Mg)/K (6,04) (faixa baixa < 10; faixa adequada 20 – 30). Conforme Raji *et al.* (1981) os valores recomendados de potássio no solo encontram-se na faixa de 2,1 a 2,3 mmolc.dm⁻³.

O aumento na concentração de enxofre (S) foi causado pela gasolina adsorvida na palha de milho que por sua vez está associado à matéria orgânica. A faixa de enxofre adequada para o sistema é de 60 a 90 mmolc.dm⁻³. Durante o experimento o sistema mostrou-se bastante eficiente na remoção de DQO, acima de 99%. No Brasil, não existe uma legislação ambiental específica para padrões de lançamento de DQO, porém os resultados observados estão dentro da normalidade conforme a Portaria 01/89 SSMA, que estabelece um valor de 360 mg.L⁻¹ para atividades automotivas ou postos de abastecimento (BOHN, 2014).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A confecção do reator adequado a condições favoráveis para o tratamento do rejeito foi uma etapa fundamental para facilitar as operações de homogeneização, aeração e umidificação do solo. O controle diário de parâmetros fundamentais para o sistema permitiu que os mesmos fossem corrigidos mantendo sempre as condições favoráveis à eficiência do sistema. O volume de água adicionado associado ao processo de revolvimento para a aeração e exposição do sistema a temperaturas ideais foram os principais responsáveis pela elevada biodegradação dos contaminantes, tendo em vista que manteve ambiente favorável para a atividade microbiana, que também encontraram suporte na qualidade do solo, composto por nutrientes essenciais. A realização da análise de DQO apresentou resultados promissores, considerando o tempo de tratamento e a remoção de contaminantes provenientes da atividade microbiana no processo de biorremediação *Landfarming*.

REFERÊNCIAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas): Resíduos Sólidos – Classificação ABNT NBR ISO 10.004, 2004.
- BOHN, F. P. Tratamento do efluente gerado na lavagem de veículo. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica. UNIJUÍ. Panambi, p. 41. 2014.
- CARVALHO, E. S. Reuso do mesocarpo de coco na remoção de contaminantes derivados de petróleo presentes em corpos d'água, utilizando sistema de adsorção em leito diferencial. Trabalho de Conclusão do Curso de Química Industrial. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, PB, 2014.
- CASTRO, R. A.; CARVALHO, F. J. P. C.; KRENZCZYNSKI, M. C.; GONÇALVES, C. M.; OLIVEIRA, S. C. T.; CARVALHO, F. J. T. C.; CREPLIVE, M.; JOANELLO JR., L. A.; CONEGLIAN, D. Utilização de nitrato de potássio e peróxido de hidrogênio para biorremediação “in situ” de solos contaminados por petróleo. 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP. Salvador, BA, 2005.

- GAYLARD, C. C.; BELLINASSO, M. L.; MANFIO, G. P. Aspectos biológicos e técnicas da biorremediação de xenobióticos. *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*, v. 8, n. 34, jan./jun. 2005. Disponível em <<http://www1.esb.ucp.pt/twt/olimpiadasbio07/MyFiles/MyAutoSiteFiles/FontesInformacao253906202/samorais/Biorremediacao.pdf>>. Acesso em 23 out. de 2019.
- HAMDI, H.; BENZARTI, S.; MANUSADZIANAS, L.; AOYAMA, I.; JEDIDI, N. Bioaugmentation and bioestimulation effects on PAH dissipation and soil ecotoxicity under controlled conditions. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 39, p. 1926-1935, 2007.
- LEWIS, M.; PRYOR, R. Toxicities of oils, dispersants and dispersed oils to algae and aquatic plants: Review and database value to resource sustainability. *Environmental Pollution*, v. 180, p. 345-367, 2013.
- MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo, 1ª ed. Rio de Janeiro, RJ, 2005.
- MARTINS, C. P. Avaliação da biodegradação de compostos BT da gasolina, com e sem a adição de etanol, em solos residuais de gnaíse por meio de ensaios em colunas. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, 124 p. Viçosa, MG, 2015.
- MPHEKGO, P. M.; CLOETE, T. E. Bioremediation of petroleum hydrocarbons through landfarming: Are simplicity and cost-effectiveness the only advantages?. *Environmental Science & Bio/ Technology*. 3, 349-360, 2004.
- OLIVEIRA, F. J. S.; DE FRANÇA, F. P. The use of biostimulation and intrinsic bioremediation for crude-oil contaminated sandy soil treatment. *Solos e Rochas - Revista Brasileira de Geotecnia*, 27, 3, 287-292, 2004.
- PERIN, P.; PIVA, J. D.; BORGES, E. R.; BARROS, S. T. D.; SANTOS, O. A. A. Carvão ativado de casca de coco como adsorventes na remoção do corante reativo Azul 5G. 6º Encontro Brasileiro de Adsorção. Maringá, PR, 2006.
- PICADO, A.; NOGUEIRA, A.; BAETA-HALL, L.; MENDONÇA, E.; RODRIGUES, M. F.; SÁÁGUA, M. C.; MARTINS, A.; ANSELMO, A. M. Landfarming in a pah-contaminated soil. *Journal of Environmental Science and Health*. Part A, 36:9, 1579-1588, 2001.
- RAJI, B. V.; FEITOSA, C. T.; CANTARELLA, H.; CAMARGO, A. P.; DECHEN, A.R.; ALVES, S.; SORDI, G.; VEIGA, A.A.; CAMPANA, M. P.; PETINELLI, A.; NERY, C.A. Análise de solo para discriminar resposta à adubação para a cultura do milho, v. 40, p. 57-75. Campinas, SP, 1981.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. *United States of America: Wiley – Interscience Publication*, p. 1–13, 221–270, 1984.
- SILVEIRA, B. D. A. Recuperação de solo contaminado com petróleo pela técnica da bioestimulação. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2016.
- SOUZA, R. S.; LIMA, L. M. R.; SILVA, V. L. M. M. Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. REMAP. UFCG. ISSN 1809-8797, v. 6, p. 123-126. Campina Grande, PB, 2011.
- URURAHY, A. F. P.; MARINS, M. D. M.; VITAL, R. L.; GABARDO, I. T.; PEREIRA JR., N. Effect of aeration on biodegradation of petroleum waste. *Rev. Microbiol.*, v. 29, p. 254-258. São Paulo, SP, 1998.