



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

JÉSSICA CAROLINE FREITAS CAVALCANTE

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

**CAMPINA GRANDE – PB
2018**

JÉSSICA CAROLINE FREITAS CAVALCANTE

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

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), ao Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba como exigência para obtenção do título de Engenheira Sanitarista e Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima

**CAMPINA GRANDE – PB
2018**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

C376a Cavalcante, Jéssica Caroline Freitas.

Aplicação da técnica de biorremediação *Landfarming* para remoção de rejeito oriundos do processo de adsorção de gasolina [manuscrito] / Jessica Caroline Freitas Cavalcante. - 2018.

54 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2018.

"Orientação : Profa. Dra. Ligia Maria Ribeiro Lima , Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

"Coorientação: Prof. Dr. José Carlos Aguiar da Silva , Embrapa Algodão"

1. Biorremediação . 2. Adsorção. 3. Gasolina. I. Título

21. ed. CDD 628

JÉSSICA CAROLINE FREITAS CAVALCANTE

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

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), ao Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba como exigência para obtenção do título de Engenheira Sanitarista e Ambiental.

Aprovada em: 04 / 12 /2018.

BANCA EXAMINADORA

Lígia

Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima (DESA/UEPB)
(Orientadora)

José Carlos Aguiar da Silva

Pesquisador Dr. José Carlos Aguiar da Silva (Embrapa Algodão)
(Coorientador)

Laércio Leal dos Santos

Prof. Dr. Laércio Leal dos Santos (DESA/UEPB)
(Examinador interno)

Lenilde

Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima (CDSA/UFCG)
(Examinadora externa)

Dedico essa e todas as demais conquistas aos meus pais, vocês me fazem acreditar no amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me fez acreditar sempre que era hora de vencer, que foi meu advogado e que me deu asas para voar. “Nossos sonhos a gente é quem constrói...” com Ele vou vencendo os limites, escalando as fortalezas, conquistando o impossível pela fé.

Ao meu pai, meu super-herói, na alegria e na tristeza, para proteger e repreender, o meu amigo em que sempre pude depositar minha confiança, meu oceano de afeto que quanto mais me ama, mais tem amor para dar. À minha mãe, que como uma flor no desabrochar de cada manhã é a mais linda, feita por Deus para cuidar de mim, sofrer comigo, me abraçar e me proteger. Quem sempre tentou estar à frente para livrar meus caminhos de dor e dificuldade. Nenhuma palavra no mundo descreveria toda gratidão que tenho por vocês.

Às minhas avós (*in memoriam*), porque as pessoas têm estrelas que são como guias, e quando olho para o céu a noite, as minhas sorriem e me ouvem, acalmam meu coração mesmo diante da dor de tê-las perdido, ouviram meu choro e intercederam a Deus por mim.

Aos professores por terem contribuído para realização do meu sonho, em especial, professora Lígia Maria Ribeiro Lima e o pesquisador José Carlos Aguiar da Silva pela orientação, dedicação, apoio e ensinamentos.

Ao meu grande companheiro de pesquisa, Jucelino, que nos últimos meses foi essencial para minha vida acadêmica. Desejo-te um enorme sucesso.

Sobrevivi às cicatrizes, algumas totalmente superadas, outras em fase de cura interna. Tenho histórias bonitas e algumas que ainda expulsam amargura. “Quebrei” a cara muitas vezes, mas consegui e conseguirei juntar os pedaços. Assim como o vento sopra e não nos avisa a sua direção, acredito também que o tempo passa, que as coisas mudam e que o coração fica mais resistente.

À vida, viver não é como estar num vício nem muito menos prisão. Que todo dia tenha um início, que o sonho seja real e que a sorte esteja sempre a meu favor!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reservatório típico de petróleo e gás.....	17
Figura 2 – Esquema do biorreator horizontal, em escala de laboratório, utilizado para a técnica <i>Landfarming</i>	32
Figura 3 - Biorreator com solo puro (a); biorreator com solo contaminado com a carga (b).....	33
Figura 4 - Medidor 3x1 acoplado ao biorreator com solo contaminado com a carga.....	34
Figura 5 – Resultado do monitoramento do pH do solo, durante o estudo.....	38

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Compostos orgânicos presentes no petróleo.....	18
Tabela 1 – Valores de pH e umidade, antes do revolvimento do solo.....	36
Tabela 2 – Valores de pH e umidade, após da técnica de biorremediação.....	37
Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos do solo analisado, em condições de campo (descontaminado).....	36
Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos do solo contaminado com gasolina.....	40
Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos do solo analisado, após a técnica de biorremediação.....	41
Tabela 6 – Determinação da saturação do solo para condições de fertilidade.....	42
Tabela 7 – Valores de DQO obtidos para umidade do solo.....	43

RESUMO

Com o objetivo de avaliar o *Landfarming* como técnica de biorremediação na redução ou total remoção das concentrações do contaminante derivado do petróleo (gasolina) adsorvido e retido no adsorbato vegetal palha do milho (pó), obtido no processo de adsorção de contaminantes presentes em corpos aquáticos, foi instalado um experimento em que o mesmo constou da confecção de um biorreator horizontal em vidro medindo 50x30x20 cm para o monitoramento da técnica *Landfarming*, em escala de laboratório, simulando situação real de campo, o mesmo foi preenchido com solo descontaminado a uma altura de 20 cm, representando a camada arável da maioria dos solos da região Nordeste. Ao biorreator foi adicionado o resíduo vegetal contaminado com gasolina, sendo em seguida misturado com um solo limpo (descontaminado). Foi realizado o monitoramento e quantificação dos parâmetros: temperatura, umidade e pH. O solo era umedecido e revolvido uma vez por semana. A aeração tinha o objetivo de promover o suprimento de oxigênio ao ambiente, favorecendo o crescimento de microrganismos aeróbios, por revolvimento manual, utilizando-se uma pá de mão para jardinagem. A quantificação do pH do solo foi feita todos os dias no mesmo horário, utilizando-se um Peagâmetro. As análises físico-químicas do solo foram feitas no início e no final do experimento, com o intuito de avaliar a eficiência da aplicação da técnica de biorremediação *Landfarming* para remover a gasolina impregnada no resíduo obtido no processo da adsorção. A água liberada no processo de degradação foi analisada por meio da quantificação da Demanda Química de Oxigênio (DQO). O controle diário de parâmetros fundamentais para o sistema permitiu que os mesmos fossem corrigidos, mantendo sempre as condições favoráveis à eficiência do biorreator. 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*. Foi possível concluir que é possível utilizar a técnica *Landfarming* para remoção de rejeitos derivados do petróleo.

Palavras-chave: Biorremediação; Landfarming; Contaminante gasolina.

ABSTRACT

With objective of evaluating Landfarming as a bioremediation technique in reduction or total removal of concentrations of contaminant derived from petroleum (gasoline) adsorbed and retained in cornbread (powder) vegetable adsorbate obtained in process of adsorption of contaminants present in aquatic bodies, an experiment was installed in which it consisted of preparation of a horizontal bioreactor in glass measuring 50x30x20 cm for monitoring of Landfarming technique, in laboratory scale, simulating real field situation, it was filled with decontaminated soil at a height of 20 cm, representing arable layer of most of soils on the Northeast region. To the bioreactor was added vegetal residue contaminated with gasoline, being then mixed with a clean soil (decontaminated). Parameters were monitored and quantified: temperature, humidity and pH. Soil was moistened and stirred once a week. Aeration had objective of promoting supply of oxygen to environment, favoring growth of aerobic microorganisms, by manual revolving, using a hand shovel for gardening. pH of soil was measured every day at the same time, using a Peagameter. Soil physicochemical analyzes were carried out at the beginning and the end of experiment, in order to evaluate efficiency of application of andfarming bioremediation technique to remove gasoline impregnated in the residue obtained in adsorption process. Water released in degradation process was analyzed by quantifying Chemical Oxygen Demand (COD). Daily control of fundamental parameters to the system allowed them to be corrected, always maintaining favorable conditions to bioreactor efficiency. COD analysis showed promising results considering treatment time and removal of contaminants from microbial activity in Landfarming bioremediation process. It was possible to conclude that it is possible to use Landfarming technique for removal of oil-derived tailings.

Keywords: Bioremediation; Landfarming; Gasoline contaminant.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 OBJETIVOS.....	14
1.1.1 Objetivo Geral.....	14
1.1.2 Objetivos Específicos.....	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA.....	15
2.2 O PETRÓLEO.....	16
2.2.1 Origem e Aspectos Gerais.....	16
2.2.2 Composição Química do Petróleo.....	17
2.2.3 Atividades Petrolíferas Geradoras de Resíduos Sólidos.....	18
2.3 PROCESSO DE REMOÇÃO DE COMBUSTÍVEIS EM CORPO AQUÁTICO.....	20
2.3.1 Processo de Adsorção.....	20
2.4 CONTAMINAÇÃO DO SOLO.....	21
2.5 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES NO SOLO.....	22
2.5.1 Biorremediação.....	22
2.5.1.1 Biorremediação In Situ.....	23
2.5.1.2 Biorremediação Ex Situ.....	24
2.5.2 Biorremediação de Áreas Contaminadas Com Resíduos Oleosos.....	24
2.5.3 Técnica Landfarming.....	25
2.6 FATORES DE INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE BIODEGRADAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS.....	26
2.6.1 Fatores Físicos.....	27
2.6.2 Fatores Químicos.....	27
2.6.3 Fatores Biológicos.....	27
2.7 ANÁLISES DE SOLO.....	28
2.7.1 Umidade.....	28
2.7.2 Temperatura.....	29
2.7.3 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	29
2.7.4 Composição Química.....	30
2.8 ANÁLISES DE ÁGUA.....	30
2.8.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	30

2.8.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 MATERIAIS.....	32
3.2 MÉTODOS.....	32
3.2.1 Confeção do Sistema Landfarming em Escala de Laboratório.....	32
3.2.2 Adição de Mistura do Rejeito Sólido Contaminado com Gasolina, ao Solo Limpo.....	33
3.2.3 Monitoramento das Variáveis Umidade, Temperatura e pH.....	34
3.2.3.1 Monitoramento da Umidade.....	34
3.2.3.2 Monitoramento da Temperatura.....	35
3.2.3.3 Monitoramento do pH.....	35
3.2.4 Quantificação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DO BIORREATOR.....	36
4.2 ANÁLISES DE pH e UMIDADE DO SOLO.....	36
4.2.1 Análises de pH e Umidade do Solo em Condições de Campo (Descontaminado).....	36
4.2.2 Análises de pH e Umidade do Solo Após a Técnica de Biorremediação.....	37
4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLO.....	38
4.3.1 Análises Físico-Químicas do Solo em Condições de Campo (Descontaminado).....	38
4.3.2 Análises Físico-Químicas do Solo Após a Técnica de Biorremediação.....	40
4.3.3 Análises Físico-Químicas do Solo Após a Técnica de Biorremediação.....	41
4.4 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	42
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	44
REFERÊNCIAS.....	45
APÊNDICES.....	50

1 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). A aplicação de processos biológicos ao tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo é de interesse das comunidades científica e industrial. 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).

Dentre as tecnologias biológicas de tratamento de solos contaminados, enfatiza-se o processo de biorremediação *Landfarming*. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency – USEPA*), este método consiste em dispor o resíduo na camada reativa do solo, de forma que a microbiota autóctone atue como agente de biodegradação de hidrocarbonetos. Esse processo apresenta diferentes designações, como: *land spreading, land application, sludge farming, soil farming, soil incorporation, land disposal e soil cultivation*.

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).

As diversas classes de hidrocarbonetos 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.

Diante do exposto surgiu a necessidade de avaliar a viabilidade da técnica de biorremediação *Landfarming* para remoção dos resíduos rejeitos contaminantes oriundos do processo de adsorção de gasolina, descartados sem tratamento em lixeira comum. A carga (gasolina retida na palha do milho em pó) foi obtida em pesquisa desenvolvida no Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA/CCT/UEPB).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade da aplicação da técnica de biorremediação *Landfarming* na remoção das concentrações do contaminante gasolina, presente em corpo aquático, retido no adsorbato vegetal palha de milho (pó) no processo de adsorção.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Confeccionar o biorreator *Landfarming* em escala de laboratório.
- Monitorar as variáveis temperatura, umidade e pH do solo.
- Realizar análises físico-químicas do solo, antes e após a adição da carga (gasolina retida na palha do milho).
- Fazer análises da água liberada durante o processo *Landfarming*.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

A qualidade dos ecossistemas aquáticos tem sido alterada em diferentes escalas nas últimas décadas. Fator este, desencadeado pela complexidade dos usos múltiplos da água pelo homem, os quais acarretaram em degradação ambiental significativa e diminuição considerável na disponibilidade de água de qualidade, produzindo inúmeros problemas ao seu aproveitamento (PEREIRA, 2004). É clara a necessidade de água limpa para manter um ambiente de vida saudável e seguro. Um fator que influencia a viabilidade do sistema hídrico da Terra é a necessidade de remover impurezas das águas residuais antes de descarregá-las ou, preferivelmente, reutilizá-las.

Segundo Costa *et al.* (2010) nos últimos anos tem aumentado bastante a preocupação da sociedade quanto à preservação do meio ambiente, em particular com a boa qualidade da água. A contaminação das águas, ocasionada pela negligência no tratamento de seus rejeitos ou por acidentes ambientais cada vez mais frequentes, que acabam por lançar muitos poluentes nos ambientes aquáticos é um fato preocupante, sendo essencial o levantamento das condições de qualidade e o tratamento dos corpos aquáticos, que representa um potencial de risco para os seres vivos de uma forma geral.

É observado também que 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).

Muitas dessas águas residuais apresentam hidrocarbonetos originados dos processos de produção nas indústrias de plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, que

derivam do petróleo. Os hidrocarbonetos leves, contendo de um a nove carbonos, estão presentes na maior parte das frações de petróleo (SOUZA *et al.*, 2011).

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 conseqüentemente 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).

2.2 O PETRÓLEO

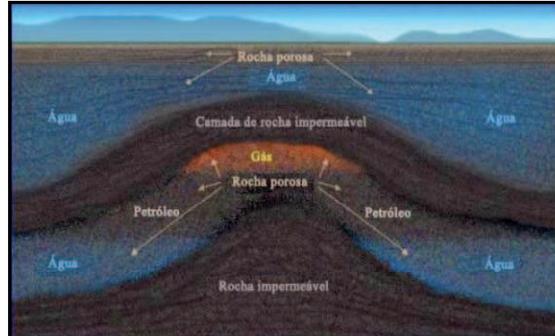
2.2.1 Origem e Aspectos Gerais

Para o sistema petrolífero se constituir, milhões de anos foram necessários. Primeiramente o material orgânico foi depositado em ambiente aquático com baixo teor de oxigênio, assim as bactérias estavam inibidas de realizar a biodegradação. Com o passar dos anos, foram sendo formadas novas camadas que por sua vez compactavam as camadas inferiores. Sob condições de pressão e temperatura estabelecidas e diante de reações químicas que ocorreram foram liberados átomos de nitrogênio e o excesso de oxigênio, permanecendo apenas moléculas formadas a partir do carbono e do hidrogênio (querogênio). A partir de então, foram gerados hidrocarbonetos sólidos e líquidos que compõe a rocha geradora (LIMA, 2010).

Através de falhas e camadas carreadoras que atravessam, as rochas funcionam como caminho para que os hidrocarbonetos busquem atingir a superfície da terra, o que é limitado pela camada de rochas capeadoras, que é impermeável impedindo que o fluido continue migrando. O fluido é traçado no espaço denominado rocha reservatório, que apresenta grande quantidade de

armazenamento devido a sua porosidade e permeabilidade, é nessa rocha que o petróleo fica depositado, conforme ilustrado na Figura 1 (petroleoinfonet).

Figura 1 – Reservatório típico de petróleo e gás.



Fonte: petroleoinfonet (2018).

Os registros mais antigos da utilização do petróleo datam de períodos anteriores a Era Cristã, cerca de 4000 a.C., os povos da mesopotâmia já utilizavam o betume para pavimentação de estradas. Apenas em 1859 com a perfuração do poço da Pensilvânia, Estados Unidos, iniciou-se a comercialização, já que durante esse século também surgiu o motor de combustão interna, impulsionando o desenvolvimento da indústria petrolífera. O petróleo passou a ser a principal matriz energética (THOMAS *et al.*, 2001).

2.2.2 Composição Química do Petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. Na sua composição química são predominantes às moléculas de hidrocarbonetos e, em menor proporção, compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados e metais pesados como o vanádio e níquel. Suas propriedades físicas e químicas dependem do sistema petrolífero inerente à bacia sedimentar de formação (THOMAS *et al.*, 2001).

No Quadro 1 estão descritos os compostos orgânicos presentes no petróleo e a divisão que são pertencentes.

Quadro 1 – Compostos orgânicos presentes no petróleo.

HIDROCARBONETOS		
ALIFÁTICOS	n-alcanos	Etano n-alcano
	Isoalcanos	-
	Cicloalcanos	Ciclopentano
		Ciclohexano
nafteno tricíclico		
AROMÁTICOS	nafteno aromático	Indano
	Mono	Benzeno
	Di	-
	Poli	benzo(a)pireno
NÃO HIDROCARBONETOS		
COMPOSTO DE ENXOFRE		di-benzotiofeno
COMPOSTO DE NITROGÊNIO		Acrinina
COMPOSTO DE OXIGÊNIO		ácido carboxílico ciclopentano
METALO-PORFIRINAS		-
ASFALTENOS		-

Adaptado: SEABRA, 2006.

É através da determinação desses compostos presentes no petróleo que se pode classificar em: parafínico, naftênicos, aromático intermediário, parafínico-naftênicos, aromáticos-naftênicos e aromáticos-asfálticos (THOMAS *et al.*, 2001).

2.2.3 Atividades Petrolíferas Geradoras de Resíduos Sólidos

A crescente exploração de petróleo em território brasileiro, com a concessão de novos blocos exploratórios, reproduziu uma preocupação com os impactos ambientais gerados pelas atividades exploratórias e produtivas de petróleo e gás natural. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) definiu novas regras, conferindo mais rigidez para essa atividade (www.ibama.gov.br).

Em nota emitida, em outubro de 2008, a Coordenação Geral de Petróleo e Gás (CGPEG) e a Diretoria de Licenciamento Ambiental (DILIC), destacam que: “o empreendedor tem que reportar a quantidade de resíduos gerada, armazenada e destinada, as formas de tratamento e disposição utilizadas para cada tipo de resíduo, além de requerer a definição de metas quantitativas para a redução e geração dos resíduos nas atividades de produção e metas percentuais para a disposição de resíduos nas atividades de perfuração”.

O processo de geração de resíduos ocorre em quatro etapas (USEPA, 2009).

1. Unidade marítima: é a unidade capacitada legalmente para a realização da atividade exploratória e de produção do petróleo. Nessa unidade, ocorre a perfuração de poços, sendo considerada a etapa responsável pela maior quantidade de resíduos gerados e de alta periculosidade. Os resíduos são classificados por tipologia, e incluem óleo cru; produtos químicos; filtros usados; areia produzida; água produzida contaminada com hidrocarbonetos; borras de separadores de água-óleo-gás; resíduos de desidratação; fluidos hidráulicos e lubrificantes. Na etapa de transporte e distribuição, o óleo e os combustíveis podem ser decorrentes de vazamentos de oleodutos e gasodutos assim como da limpeza de tanques de armazenamento.

2. Embarcações de apoio: são unidades que pela logística atuam no envio e recebimento de materiais e de resíduos gerados nas unidades. Essas embarcações geram resíduos que, da mesma forma da unidade marítima, são identificados e classificados por tipologia.

3. Base de apoio terrestre: é a instalação portuária que oferece suporte a unidade marítima. É onde os produtos químicos, utilizados na exploração, são guardados. Além disso, atua na manutenção e limpeza das embarcações.

4. Refinarias: onde ocorre a transformação do petróleo bruto nas fases de destilação, conversão e tratamento dos derivados para a adequação do mercado. Durante a destilação e conversão ocorre a geração de resíduos sólidos (separação de água-óleo, dessalinizadores, craqueamento térmico, alquilação, hidrotreamento).

Os resíduos gerados são listados de acordo com a ABNT NBR ISO 10004. Além dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs), conforme PAUDYN *et al.* (2007), uma gama de compostos tóxicos é gerado, dentre eles o cádmio, bário, mercúrio, prata, compostos orgânicos e hidrocarbonetos halogenados. Esses resíduos dispostos no meio ambiente acarretam sérios problemas, assim o

tratamento dos mesmos promove a gestão sustentável de exploração e aproveitamento dos recursos naturais.

2.3 PROCESSO DE REMOÇÃO DE COMBUSTÍVEIS EM CORPO AQUÁTICO

Nos últimos anos têm sido desenvolvidas pesquisas nas Universidades, em escala de laboratório, com o objetivo de utilizar técnicas como adsorção para purificação de águas contaminadas com derivados de petróleo utilizando biomassa nativa da região em estudo. O resíduo rejeito do processo de adsorção é a biomassa adsorvente com alto índice de contaminação, em função do óleo adsorvido retido em sua estrutura sólida.

2.3.1 Processo de Adsorção

O estudo do fenômeno de adsorção nas últimas décadas, de acordo com Bernardo (2011), tem merecido grande destaque, especialmente no desenvolvimento de novas tecnologias separativas. Estas tecnologias fazem uso da adsorção seletiva dos componentes (adsorbatos) a separar, quando colocados em contato com um sólido poroso (adsorvente).

A adsorção é uma operação de transferência de massa de uma fase fluida para uma fase sólida, esse fenômeno ocorre na superfície do sólido. Quanto maior a superfície de contato, mais favorável é o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). No estudo de adsorção, denomina-se de adsorbato (adsorbato) a espécie que se adsorve a superfície sólida, enquanto o sólido com essa propriedade é denominado de adsorvente.

As primeiras aplicações industriais do processo de adsorção aconteceram durante as Guerras, na década de 1920, tendo sido utilizado para a remoção de álcool e benzeno de correntes gasosas (desenvolvido pela Bayer AG, Alemanha) e para a recuperação de etano e hidrocarbonetos pesados do gás natural (desenvolvido pela Union Carbide Corporation, EUA) (PUPIM; SCHEER, 2005).

Os processos que utilizam a adsorção para a separação de uma mistura em diferentes correntes são ainda mais recentes e datam da década de 1950, como o processo Arosorb para recuperação de hidrocarbonetos. Esses processos tiveram um grande desenvolvimento durante a década de 1970 em função da alta dos

preços do petróleo, causando aumento no preço da energia tornando inviáveis algumas aplicações da técnica de destilação (RUTHVEN, 1984).

Novos materiais adsorventes têm despertado grande interesse no meio científico. O estudo da utilização de biomassas como adsorventes de óleos e graxas, obtidas de plantas originárias da região Nordeste, vem sendo desenvolvido por nosso grupo de pesquisa desde o ano de 2010. Nesse ínterim foram realizados estudos para avaliação do poder adsorativo das seguintes biomassas: cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*); (LIMA, 2010; SOUZA *et al.*, 2011); mandacaru (*Cereus jamacaru*) (LIMA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2014); sisal (*Agave sisalana*) (LIMA *et al.*, 2016) e milho (*Zea mays*) (LIMA *et al.*, 2018).

2.4 CONTAMINAÇÃO DO SOLO

Ao se mencionar a terminologia “resíduos sólidos”, remete-se a uma imagem de lixo doméstico, ou no máximo, de lixo em estado sólido, quer seja comercial ou industrial. Na verdade, na definição de resíduos sólidos são englobados muito mais do que esses tipos de “lixo”. Da definição da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), o termo “resíduos sólidos” substitui a palavra “lixo”; e das definições da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) aparece a palavra “rejeitos” para definição do resíduo sólido que não se pode mais reaproveitar, reusar ou reinserir de qualquer forma no ciclo produtivo ou nas atividades de consumo e produção (BARROS, 2014).

Conforme Rizzo *et al.* (2006) a contaminação de solos pela introdução de óleo no meio ambiente não se constitui em uma novidade, ao contrário, há registros desse tipo de poluição desde 1754. No entanto, foi a partir da década de 1960 que as atenções se voltaram para essa realidade e várias técnicas de tratamento passaram a ser adotadas.

As diversas atividades da indústria do petróleo (perfuração, produção, transporte, processamento e distribuição) também geram consideráveis quantidades de resíduos sólidos, contendo diversas classes de hidrocarbonetos, podendo acarretar sérios problemas ambientais. Segundo a Resolução nº 001/86 do CONAMA, impacto ambiental é definido como a alteração das propriedades físico-químicas e biológicas do meio. O tratamento desses resíduos é essencial para

promover uma gestão sustentável de exploração e aproveitamento dos recursos minerais (SILVA, 2009).

De acordo com Silva (2009) as alternativas de tratamento para resíduos contaminados com derivados do petróleo, são variadas, incluindo processos físico-químicos e biológicos, com objetivo de remover poluentes orgânicos a concentrações que sejam indetectáveis ou, se detectáveis, a concentrações inferiores aos limites estabelecidos como seguros ou aceitáveis pelas legislações.

2.5 TÉCNICA DE REMOÇÃO DE CONTAMINANTES NO SOLO

O estudo desenvolvido acerca do resíduo do processo de adsorção, considerado resíduo rejeito, que é descartado em lixeira comum localizada nos laboratórios onde são realizadas as pesquisas para posteriormente ser levado para o carro de coleta de lixo urbana gerando impactos ambientais, deteve-se a viabilidade de aplicação da técnica de biorremediação para neutralização desse rejeito.

2.5.1 Biorremediação

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 biorremediação envolve a utilização de microrganismos, de ocorrência natural (nativos) ou cultivada, para degradar ou imobilizar contaminantes em águas subterrâneas e em solos. No caso de solos, geralmente, os microrganismos utilizados são bactérias, fungos filamentosos e leveduras. Destes, as bactérias são as mais empregadas e, por conseguinte, são consideradas como o elemento principal em trabalhos que envolvem a biodegradação de contaminantes. São definidas como qualquer classe de microrganismos unicelulares, geralmente agregados em colônias, que vivem em compartimentos ambientais diversos. São

importantes, em função de seus efeitos bioquímicos e por destruírem ou transformarem os contaminantes potencialmente perigosos em compostos menos danosos ao ser humano e ao meio ambiente (NRC, 1993).

Os microrganismos nativos da subsuperfície podem desenvolver a capacidade de degradar contaminantes após longo período de exposição. Normalmente, estes seres microscópicos se adaptam em baixas concentrações de contaminantes e se localizam nas regiões externas à pluma de contaminação e, muito dificilmente, estarão presentes na fase livre (fase orgânica concentrada). A pluma é definida como o local onde estão distribuídos os contaminantes, normalmente lançados a partir de uma fonte pontual. A extensão e a expansão da pluma, normalmente, são previstas com o auxílio de modelos teóricos e cálculos matemáticos, cujos dados são obtidos após a caracterização do solo (como a permeabilidade da água subterrânea) (ANDRADE *et al.*, 2010).

Os compostos orgânicos são metabolizados por fermentação, respiração ou co-metabolismo. Portanto, o processo de biorremediação pode ser aeróbico ou anaeróbico, requerendo oxigênio ou hidrogênio, respectivamente. Na maioria dos locais, a subsuperfície é carente dessas espécies (oxigênio ou hidrogênio), o que impede os microrganismos de se reproduzirem e degradarem completamente (ANDRADE *et al.*, 2010).

Dependendo da possibilidade de desenvolvimento das análises físicas, químicas e biológicas do solo, são aplicados dois tipos de técnicas para a biorremediação: a remoção *in situ* ou *ex situ*.

2.5.1.1 Biorremediação In Situ

A biorremediação *in situ* consiste no tratamento do material contaminado no próprio local. Ou seja, não é necessário transportar o material. Tem como vantagem o baixo custo e a possibilidade de tratamento de grandes áreas, no entanto, o tratamento é mais lento.

São aplicadas as seguintes técnicas de biorremediação *in situ*, para recuperação de solos (JACQUES *et al.*, 2007):

1. Atenuação Natural: é também chamada de "biorremediação passiva ou intrínseca". Nesse caso, a descontaminação é lenta sendo necessário o monitoramento do local por um longo período.

- 2. Bioaugmentação:** uso de microrganismos com alto potencial de degradação dos agentes contaminantes. Essa técnica é utilizada quando o local apresenta grande deterioração.
- 3. Bioestimulação:** estimula-se a atividade dos microrganismos ao se adicionar nutrientes orgânicos e inorgânicos no local degradado.
- 4. Fitorremediação:** estimula-se a atividade dos microrganismos ao se adicionar plantas no local degradado. Essa técnica é geralmente utilizada quando o local está poluído por metais pesados.
- 5. Landfarming:** aplicação periódica de resíduo oleoso com alta concentração de carbono orgânico no local degradado.

2.5.1.2 Biorremediação Ex Situ

A biorremediação *ex situ* é o tratamento do material contaminado em um local diferente de sua origem. Nesse caso, ela é utilizada quando há risco de propagar rapidamente a contaminação. O solo tem que ser escavado e removido para um ambiente de estudo, esse processo gera maiores custos e em contrapartida oferece mais possibilidades de controle dos fatores que influenciam a biodegradabilidade. São conhecidas as seguintes técnicas de biorremediação *ex situ* (JACQUES *et al.*, 2007):

- 1. Compostagem:** utilizada para tratamento do solo contaminado. Geralmente, o solo é removido do local e colocado em forma de pilhas. Os microrganismos transformarão o material contaminado em matéria orgânica, gás carbônico (CO₂) e água (H₂O).
- 2. Biorreatores:** utiliza grandes tanques fechados, onde se coloca o solo contaminado e mistura-se com água. Cerca de 10 a 40% dos resíduos sólidos são suspensos, sendo aerados através do sistema de rotação.

2.5.2 Biorremediação de Áreas Contaminadas Com Resíduos Oleosos

A biorremediação deve ser tratada como uma estratégia para que a toxicidade do solo ou dos demais ambientes contaminados seja removida por meio de microrganismos, sendo assim, um processo de biodegradação microbiana que

transforma os contaminantes nocivos ao ambiente em subprodutos que não oferecem riscos (ANDRADE *et al.*, 2010).

Os microrganismos envolvidos no processo de biorremediação formam por meio do metabolismo compostos de baixa ou nenhuma toxicidade, estes podem ser autóctone, alóctones ou a combinação de ambos que produzem dióxido de carbono e água por meio do processo de mineralização do contaminante. Por ser uma técnica aplicada em diferentes tipos de ambientes, a biorremediação envolve diversas áreas do conhecimento humano como a microbiologia, engenharia, ecologia, geologia e química (BOOPATHY, 2000).

Alguns métodos são aplicados a biorremediação para que a biodegradabilidade dos hidrocarbonetos seja mais rápida, estes métodos são divididos em duas categorias:

1. **Bioestimulação:** processo que envolve a otimização de fatores ambientais, tais como, o potencial hidrogeniônico (pH), teor de umidade, temperatura, nutrientes e aceptores finais de elétrons.
2. **Bioaugmentação:** incorporação de microrganismos da linhagem hidrocarbonoclásticas alóctones, que juntamente com os microrganismos autóctones aceleram e aumentam a eficiência do processo degradativo do poluente.

Segundo Bento *et al.* (2005) microrganismos previamente selecionados melhoram a performance da bioaugmentação, gerando crescimento na população e na diversidade microbiana. Partindo desse princípio de aumento da comunidade microbiana específica correlacionada com a adição de nutrientes, o tempo de tratamento será consideravelmente reduzido.

2.5.3 Técnica Landfarming

A técnica de biorremediação *Landfarming* é uma tecnologia de remediação acima do solo, normalmente utilizada para reduzir concentrações de componentes de petróleo que contaminam o solo. Essa tecnologia envolve a disseminação do solo contaminado estimulando a atividade microbiana aeróbica através da aeração (por revolvimento), controle de umidade e possível adição de nutrientes.

O *Landfarming* pode ser considerado também um sistema de tratamento de resíduos. Nesse caso, uma área é destinada exclusivamente para este fim. Os

resíduos com alta concentração de carbono orgânico são aplicados periodicamente no solo, visando à degradação de seus constituintes. Quando o monitoramento indicar a redução da concentração dos constituintes do resíduo no solo, deve ser feita nova adição de resíduo (WARD *et al.*, 2003).

As refinarias e indústrias petroquímicas de vários países, inclusive do Brasil, utilizam o *Landfarming* para o tratamento dos seus resíduos sólidos. A escolha deste sistema deve-se à simplicidade de operação e à alta taxa de aplicação dos resíduos ao solo, que varia de 83 a 252 m³.ha⁻¹.ano⁻¹, reduzindo dessa forma o custo por unidade de volume de resíduo tratado. No entanto, erros na operação desta técnica e condições ambientais desfavoráveis à atividade microbiana durante alguns períodos do ano podem reduzir as taxas de degradação. Além disso, sua utilização *in situ* é limitada aos casos de contaminação superficial do solo, sendo que, nos casos de contaminação subsuperficial, faz-se necessário a remoção e o tratamento *ex situ* (JACQUES *et al.*, 2007).

2.6 FATORES DE INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE BIODEGRADAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

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).

A facilidade com que ocorre a biodegradação depende do tipo de hidrocarboneto. Apresentam-se mais facilmente degradáveis, os hidrocarbonetos de peso molecular baixo ou moderado (C₁₀ a C₂₄, anel aromático simples). Entretanto, com o aumento do peso molecular, aumenta a resistência à biodegradação. A gasolina é composta de hidrocarbonetos leves (SILVA, 2002).

De modo geral, deve-se salientar que cada técnica de tratamento de solos depende de vários fatores, a saber: condições físicas, químicas e biológicas do local contaminado; concentração do contaminante; tempo requerido para a degradação ou a remoção do composto alvo, conforme a técnica empregada.

2.6.1 Fatores Físicos

Os principais parâmetros físicos que influenciam na degradabilidade são: natureza física da matriz onde o composto é encontrado (solo, água, sedimento), temperatura e luz. Ambientes complexos, tais como solos e sedimentos têm a propriedade de, por meio da atração de cargas opostas, adsorver moléculas, diminuindo a biodisponibilidade do poluente. Em regiões temperadas, a atividade metabólica de microrganismos pode ser reduzida em função das baixas temperaturas médias anuais, reduzindo a taxa de degradação de poluentes nestas áreas (GAYLARD *et al.*, 2005).

2.6.2 Fatores Químicos

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).

2.6.3 Fatores Biológicos

A biodegradação de um composto químico no meio ambiente depende da presença de uma população de microrganismos capaz de metabolizar a molécula original e seus produtos de degradação (GAYLARD *et al.*, 2005).

Para que se possa afirmar que a biodegradação está ocorrendo, deve haver evidências de que os microrganismos estão envolvidos no processo de degradação do contaminante. Além disso, devem-se ter indicativos das condições do meio favorável à atividade microbiana, migração, adsorção ao solo, mudanças por reações químicas abióticas ou possibilidade de volatilização. Sendo assim, é importante verificar o potencial dos microrganismos presentes nas amostras da área contaminada para transformar os contaminantes sob as condições ambientais, a perda do contaminante e alguns dados capazes de mostrar que o processo de biodegradação está realmente acontecendo na área de estudo. Os fatores

relevantes na análise da biodegradação são similares em estudos laboratoriais ou *in situ* (MARTINS, 2015).

Mesmo em um ecossistema em estado natural, ocorrem modificações de umidade e temperatura em decorrência de variações climáticas que influenciam os processos físico-químicos e biológicos do solo, modificando algumas características, tais como: umidade do solo, atividade microbiológica, teor e composição da matéria orgânica, complexo argilohúmico, capacidade de troca catiônica e lixiviação de nutrientes (MIRANDA *et al.*, 2006).

2.7 ANÁLISES DE SOLO

Existem alguns fatores que são fundamentais para a eficiência da atividade microbiana na biodegradação dos hidrocarbonetos, que podem ser divididos em fatores físicos (umidade, temperatura e pH) e químicos (oxigênio e nutrientes) (SILVEIRA, 2016).

2.7.1 Umidade

A umidade do solo funciona como um método de transportar os nutrientes e o oxigênio para os microrganismos. Para um bom desempenho, os microrganismos necessitam de fonte de energia, e a maioria deles retiram os nutrientes presentes na água. Com isso, a presença de água no solo é um componente essencial para o crescimento microbiano, tendo em vista que sua composição é cerca de 80 a 90% de água, favorecendo uma maior atividade de metabolização dos compostos tóxicos (TORTORA *et al.*, 2012).

O solo deve ter uma umidade controlada para não interferir negativamente no crescimento e atividade dos microrganismos, pois se o solo estiver encharcado, irá reduzir a disponibilidade de oxigênio, prejudicando o processo de metabolização aeróbica, tendo em vista que os microrganismos não conseguem metabolizar os compostos orgânicos presentes no solo se não estiverem nas condições favoráveis de crescimento (ASPRAY, 2008).

A umidade do solo é essencial para a biodegradação, uma vez que a maioria dos mecanismos de degradação ocorre na interface água-hidrocarboneto. A água é

importante para o movimento dos microrganismos unicelulares (MOREIRA; SIQUEIRA, 2002).

2.7.2 Temperatura

A atividade microbiana está diretamente relacionada à temperatura a esta submetida. Os microrganismos são classificados em três grupos, conforme a faixa de temperatura: 1) Psicrófilos (microrganismos que crescem em baixas temperaturas); 2) Mesófilos (microrganismos que crescem em temperatura ambiente); 3) Termófilos (microrganismos que crescem em altas temperaturas). Cada tipo de microrganismo funciona em uma temperatura ótima de crescimento, com isso, atingindo uma maior eficiência de metabolização, pois se as bactérias e fungos não estiverem no ambiente com a temperatura ideal, terão a atividade reduzida, retardando o processo de biodegradação. Se os microrganismos estiverem em uma temperatura acima da média, acontecerá a desnaturação das células, proporcionando a morte celular, e se a estiverem em um ambiente com a temperatura abaixo da ideal, ocorrerá o retardamento da multiplicação celular, influenciando a velocidade de metabolização (PEDROTI, 2007).

O parâmetro temperatura é um dos fatores ambientais mais importantes que afetam o desenvolvimento de microrganismos. Para a maioria dos microrganismos mesófilos, à medida que a temperatura aumenta, as reações enzimáticas e químicas na célula ocorrem em maiores taxas e o crescimento torna-se mais rápido, enquanto que em temperaturas mais baixas há um declínio da velocidade das reações químicas e bioquímicas (MADIGAN *et al.*, 2008).

2.7.3 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Uma das características fisiológicas mais notáveis da solução do solo é a sua reação, isto é, se ácida, alcalina ou neutra. Essa característica do solo pode ser conhecida pela quantificação do potencial hidrogeniônico (pH). Como os microrganismos e os vegetais superiores são demasiadamente sensíveis aos seus ambientes químicos, há muito se concede grande realce à reação do solo e aos fatores a ela associados (MORAES NETO, 2009). O pH do solo é uma determinação

da concentração de íons H^+ na solução do mesmo, que tem influência na disponibilidade de nutrientes (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

A acidez é uma característica comum nas regiões onde a precipitação é suficientemente elevada para lixiviar quantidades, apreciáveis, de bases permutáveis das camadas superficiais dos solos. Contudo, quando existe grau comparativamente elevado de saturação de base, a presença de sais, especialmente de carbonatos de cálcio, magnésio e sódio, estabelece a preponderância dos íons hidroxila sobre os íons hidrogênio na solução do solo e neste caso caracteriza-se o solo como alcalino (MORAES NETO, 2009).

O potencial hidrogeniônico (pH) é um fator determinante da taxa de crescimento dos microrganismos. Além disso, esse parâmetro pode influenciar a solubilidade de micro e macronutrientes, a mobilidade do material tóxico e a reatividade dos minerais. O ferro, o alumínio e o manganês apresentam características tóxicas em pH abaixo de 5,0. O fósforo apresenta-se menos biodisponível em valores extremos de pH (MOREIRA; SIQUEIRA, 2002).

2.7.4 Composição Química

O solo é uma massa porosa, com parte dos espaços vazios normalmente ocupados pela água. Na realidade, não se trata de água pura, mas de uma solução que contém diversos solutos que influem no desenvolvimento das plantas. O conhecimento da composição química da solução de solo fornece subsídios importantes para o entendimento das alterações físicas e químicas advindas do uso e manejo e para o monitoramento das várias práticas de melhoramento do solo. Pode também auxiliar nas estimativas da taxa de intemperismo, na taxa de ciclagem dos elementos químicos e no influxo e lixiviação de nutrientes no campo (MIRANDA *et al.*, 2006).

2.8 ANÁLISES DE ÁGUA

2.8.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é a quantidade de oxigênio necessária à oxidação da matéria orgânica por ação de bactérias aeróbias.

Representa, portanto, a quantidade de oxigênio que seria necessário fornecer às bactérias aeróbias, para consumirem a matéria orgânica presente em um líquido (água ou esgoto). A DBO é determinada em laboratório, observando-se o oxigênio consumido em amostras do líquido, durante 5 (cinco) dias, à temperatura de 20°C (MOTA, 2010).

2.8.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é a quantidade de oxigênio necessária à oxidação da matéria orgânica, por meio de um agente químico. Pode ser determinada em laboratório, em prazo muito menor do que o teste da DBO (MOTA, 2010). Embora possa ser esperado que o valor da DBO carbonácea final seja tão elevada quanto à da DQO, isso raramente ocorre. Uma das razões dessa diferença é a presença de muitas substâncias orgânicas difíceis de serem oxidadas biologicamente, como a lignina. O teste de DQO apresenta a vantagem de ser efetuado em apenas 15 minutos (METCALF; EDDY, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram utilizados como materiais de estudo o solo em condições de campo (descontaminado) e o resíduo rejeito do processo de adsorção, a palha do milho na forma de pó impregnada com gasolina.

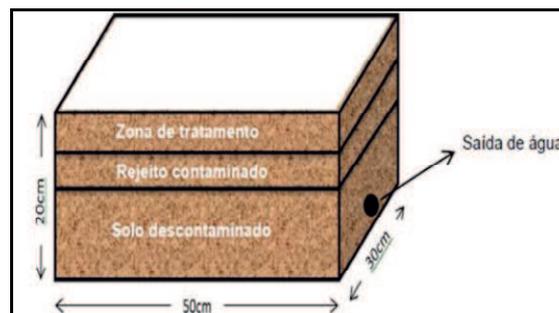
3.2 MÉTODOS

Os experimentos de biorremediação, utilizando o biorreator, foram realizados no Laboratório de Pesquisa de Ciências Ambientais (LAPECA/CCT/UEPB). As análises físico-químicas do solo foram realizadas no Laboratório da Embrapa Algodão e as análises de DQO da água na EXTRABES/UEPB, todos localizados na cidade de Campina Grande, Paraíba.

3.2.1 Confeção do Sistema Landfarming em Escala de Laboratório

Na pesquisa desenvolvida, 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. Na Figura 2 encontra-se ilustrado o esquema do biorreator horizontal *Landfarming*, em escala de laboratório.

Figura 2 – Esquema do biorreator horizontal, em escala de laboratório, utilizado para a técnica *Landfarming*.



Fonte: LIMA (2018).

3.2.2 Adição de Mistura do Rejeito Sólido Contaminado com Gasolina, ao Solo Limpo

Após o acondicionamento do solo no biorreator, iniciou-se o procedimento experimental com a adição do resíduo rejeito vegetal, a 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 misturado.

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 umidade, temperatura e pH. 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 resíduo 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 *Landfarming*. Na Figura 3 (a) e (b) estão ilustrados o biorreator com o solo descontaminado (em condições de campo) e o solo com a mistura do resíduo rejeito palha do milho, na forma de pó, impregnado com contaminante gasolina, respectivamente.

Figura 3 - Biorreator com solo puro (a); biorreator com solo contaminado com a carga (b).



(a)



(b)

Fonte: Própria autoria (2018).

3.2.3 Monitoramento das Variáveis Umidade, Temperatura e pH

Foram monitorados os parâmetros temperatura com um termômetro, umidade e pH com um medidor tipo 3x1 para medição de pH, umidade e luminosidade, durante o período de tratamento, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Medidor 3x1 acoplado ao biorreator com solo contaminado com a carga.



Fonte: Própria autoria (2018).

3.2.3.1 Monitoramento da Umidade

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 biorreator.

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.

3.2.3.2 Monitoramento da Temperatura

A temperatura do experimento foi monitorada diariamente, com termômetro, 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.

3.2.3.3 Monitoramento do pH

A quantificação do pH do solo foi realizada no 1º, 4º e 8º mês do experimento, utilizando-se um peagâmetro digital. 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 peagâmetro.

3.2.4 Quantificação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O método empregado foi o da refluxação fechada ou digestão de pequenas amostras – modificado – método B. Esta norma aplica-se a determinação do valor da demanda química de oxigênio de 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 trazer o valor para dentro da faixa mencionada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DO BIORREATOR

A necessidade de monitoramento dos fatores aeração, umidificação e controle de pH do solo e, caso necessário, a aplicação de ações corretivas é preconizada pela norma ANBT NBR ISO 13.894/1997. A camada reativa do biorreator com profundidade de 0,2 m foi estabelecida para que assim fosse permitida a incorporação da umidade no solo, além de favorecer a ação dos microrganismos aeróbicos quanto à biodegradação, pois são capazes de biodegradar os hidrocarbonetos com maior rapidez. Foram realizadas ações corretivas de umidificação e aeração pelo período de 110 dias. Durante esse período, o reator não sofreu interferências climáticas acentuadas monitoradas pela contínua medição da temperatura do ambiente. O processo de umidificação foi realizado, manualmente, por um sistema de irrigação que distribuía igualmente o volume de água necessário para a faixa ideal.

4.2 ANÁLISES DE pH e UMIDADE DO SOLO

4.2.1 Análises de pH e Umidade do Solo em Condições de Campo (Descontaminado)

Os resultados das análises de pH e umidade obtidos antes do revolvimento do solo, estão descritos na Tabela 1. As amostras foram coletadas em 3 (três) pontos distintos.

Tabela 1 – Valores de pH e umidade, antes do revolvimento do solo.

ESPESSURA DA CAMADA DO SOLO (cm)	PONTO 1		PONTO 2		PONTO 3	
	pH	UMIDADE (%)	pH	UMIDADE (%)	pH	UMIDADE (%)
0,01-0,5	8	1,0	8	1,0	8	1,0
6,0	8	1,0	8	1,5	8	1,0
11,0-12,0	8	1,5	8	1,5	8	1,5

Fonte: Própria autoria (2018).

Conforme se pode verificar por meio dos dados experimentais descritos na Tabela 1, 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.

Para que o reator apresentasse uma boa atividade microbiana, seria necessário que a fonte de energia estivesse adequada, tendo em vista que a quantidade de água apropriada ao solo é essencial para que os valores iniciais de umidade transportem os nutrientes e o oxigênio para os microrganismos de forma satisfatória a biodegradação. Diante dessa necessidade, a umidade foi monitorada e ajustada para cerca de 60%.

4.2.2 Análises de pH e Umidade do Solo Após a Técnica de Biorremediação

Os resultados das análises de pH e umidade obtidos após a técnica de biorremediação do solo, estão descritos na Tabela 2. As amostras foram coletadas em 3 (três) pontos distintos.

Tabela 2 – Valores de pH e umidade, após a técnica de biorremediação.

ESPESSURA DA CAMADA DO SOLO (cm)	PONTO 1		PONTO 2		PONTO 3	
	pH	UMIDADE (%)	pH	UMIDADE (%)	pH	UMIDADE (%)
0,01-0,5	7	60	7	70	7	70
6,0	7	60	7	70	7	70
11,0-12,0	7	60	7	75	7	80

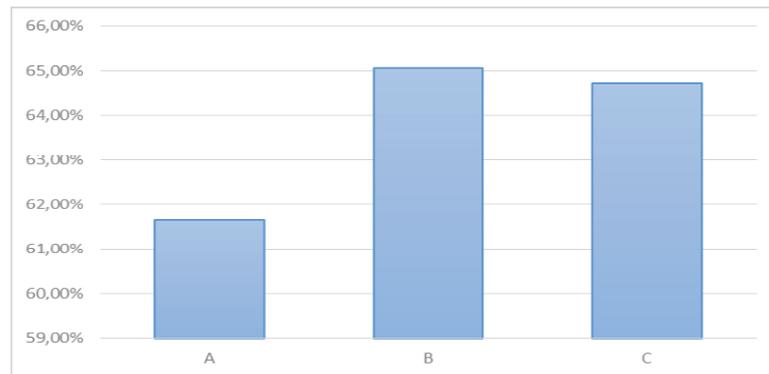
Fonte: Própria autoria (2018).

Conforme se pode verificar por meio dos dados experimentais descritos na Tabela 2, 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.

Os valores do pH monitorados durante o período de observação está representado na Figura 5.

Figura 5 – Resultado do monitoramento de umidade, do solo durante o estudo.



Fonte: Própria autoria (2018).

O clima da região Nordeste é tido como semiárido, com temperaturas elevadas durante todo o ano e chuvas irregulares entre longos períodos de estiagem. Em Campina Grande, no Estado da Paraíba, a estação quente permanece de outubro a abril. Essas condições climáticas fomentam a necessidade de irrigação do solo.

Nota-se que o pH passou por um processo de redução, credita-se tal evento ao caráter ácido da formação de metabólicos 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.

4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO SOLO

4.3.1 Análises Físico-Químicas do Solo em Condições de Campo (Descontaminado)

Na Tabela 3 estão descritos os resultados dos parâmetros físico-químicos do solo em condições de campo, isto é, com solo descontaminado. A tabela original das análises, enviada pela Embrapa Algodão, encontra-se no Apêndice A.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos do solo analisado, em condições de campo (descontaminado).

pH H ₂ O	COMPLEXO SORTIVO (mmolc/dm ³)							%	mmolc/dm ³	mg/dm ³	g/kg
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺²	K ⁺²	S	H+Al	CTC				
1:2,5								V	Al ⁺³	P	M.O.
6,9	40,9	11	0,4	2,2	54,5	1,7	56,1	97	0,0	46,7	15,7

Legenda: Ca⁺²: íon cálcio; Mg⁺²: íon magnésio; Na⁺²: íon sódio; K⁺²: íon potássio; S: enxofre; H+Al: alumínio trocável; CTC: capacidade de troca de cátions; V: percentual de saturação de base; Al: alumínio; P: fósforo; M.O.: matéria orgânica.

Fonte: Adaptado das análises da Embrapa Algodão (2018).

Afirmamos que o solo em condições de campo (descontaminado) utilizado no experimento possui granulometria mediana e com base nos resultados descritos na Tabela 3, pode-se 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.

Sabe-se que as bactérias anaeróbias são desejáveis no processo de biorremediação e o crescimento microbiano depende da disponibilidade dos nutrientes no meio, dentre os nutrientes desejados estão o enxofre e o fósforo.

Com o acréscimo da carga (gasolina retida na palha do milho em pó), rejeito do processo de adsorção, ao solo descontaminado, foi possível ao final do experimento comparar os dados iniciais e finais e verificar se ocorreram mudanças em sua constituição físico-química, melhorando-o ou piorando-o em relação aos nutrientes previamente encontrados no mesmo.

Os cátions básicos e importantes no processo de nutrição das plantas são o cálcio (Ca⁺²), sódio (Na⁺²) e potássio (K⁺²), a interação entre eles é fundamental para o favorecimento ou inibição da absorção pelas plantas. A relação Ca/Mg foi de 3,7 e de acordo com a literatura está na faixa de melhor relação para as plantas em geral.

4.3.2 Análises Físico-Químicas do Solo Após o Acréscimo da Palha de Milho Contaminada com Gasolina

Na Tabela 4 estão descritos os resultados dos parâmetros físico-químicos do solo contaminado com gasolina. A tabela original das análises, enviada pela Embrapa Algodão, encontra-se no Apêndice B.

Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos do solo contaminado com gasolina.

pH H ₂ O	COMPLEXO SORTIVO (mmolc/dm ³)							%	mmolc/dm ³	mg/dm ³	g/kg
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺²	K ⁺²	S	H+Al	CTC	V	Al ⁺³	P	M.O.
1:2,5											
5,7	30,5	20,3	1,3	8,4	60,5	18,2	78,7	76,9	2,0	219,1	71,0

Legenda: Ca⁺²: íon cálcio; Mg⁺²: íon magnésio; Na⁺²: íon sódio; K⁺²: íon potássio; S: enxofre; H+Al: alumínio trocável; CTC: capacidade de troca de cátions; V: percentual de saturação de base; Al: alumínio; P: fósforo; M.O.: matéria orgânica.

Fonte: Adaptado das análises da Embrapa Algodão (2018).

Com base nos resultados descritos na Tabela 4 (Apêndice 2), 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 matéria orgânica. O valor do pH mostrou-se ácido (5,7) e os percentuais de cálcio (Ca⁺²) reduziu em torno de 25,4%, enxofre (S) sofreu elevação de 11% e fósforo (P) elevação de 370%. A CTC manteve-se boa.

O fósforo é assimilado pelos microrganismos sob a forma de ânion fosfato, o qual é importante por fazer parte de moléculas como DNA (*Deoxyribonucleic Acid*), RNA (*Ribonucleic Acid*), fosfolípidios, NAD, FAD, coenzima A e de algumas vitaminas (MADIGAN *et al.*, 2008). A alta concentração de fósforo é um fator favorável para o *Landfarming*.

A relação Ca/Mg foi de 1,5, e de acordo com a literatura está atingindo 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, esse valor elevado pode ser a causa da acidez proporcionada ao solo e quando relacionado ao cálcio e ao magnésio percebe-se que ele inibe a absorção.

O teor de alumínio apresentou uma porcentagem tolerada pelo CTC do solo, faixa em que não torna o Al⁺³ um problema para o solo, não causando redução na disponibilidade de fósforo. Porém, deve-se eliminar totalmente o alumínio para que o fósforo não seja absorvido pelas plantas e precipitado na sua forma insolúvel de fosfato.

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. Fazendo um comparativo entre os dois solos (Tabelas 3 e 4), podemos afirmar que esse valor é consequência da presença de culturas que removem grandes quantidades de enxofre.

4.3.3 Análises Físico-Químicas do Solo Após a Técnica de Biorremediação

Na Tabela 5 estão descritos os resultados dos parâmetros físico-químicos do solo, após a técnica de biorremediação no solo que durou 110 dias. A tabela original das análises, enviada pela Embrapa Algodão, encontra-se no Apêndice C.

Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos do solo analisado, após a técnica de biorremediação.

pH H ₂ O	COMPLEXO SORTIVO (mmolc/dm ³)							%	mmolc/dm ³	mg/dm ³	g/kg
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺²	K ⁺²	S	H+Al	CTC				
1:2,5								V	Al ⁺³	P	M.O.
7,3	37,0	16,9	2,1	3,9	59,9	0,0	59,9	100	0,0	197,1	13,5

Fonte: Adaptado das análises da Embrapa Algodão (2018).

De acordo com os resultados descritos na Tabela 5, comparando-os com os valores da Tabela 4 verifica-se que o solo após a adição do contaminante e aplicação da técnica de biorremediação apresentou um ligeiro aumento do potencial hidrogeniônico (pH), continuando na faixa da neutralidade. Observa-se também uma redução de 80,99% no teor de matéria orgânica (M.O.), pouca alteração no percentual de cálcio (Ca⁺²) e enxofre (S) e uma redução de 10,04% no percentual de

fósforo (P). Isso possivelmente poderá ter ocorrido devido o aumento do pH, que pode possibilitar uma maior disponibilidade de fósforo no solo, como também, pelo aumento da matéria orgânica quando da adição do material contaminante. Constatase também pouca mudança em relação à capacidade de troca de cátions (CTC) e aumento considerável no percentual de saturação de bases.

De modo geral, pode-se destacar que o solo não alterou sua textura continuando com alta fertilidade natural. É possível observar que a técnica de biorremediação se mostra promissora no que se refere à degradação do contaminante gasolina. Pelas análises observadas pode-se dizer que a atividade microbiológica foi muito boa, o que ocasionou a degradação do pó da palha de milho contaminado com a gasolina. Porém, pela análise final do solo estudado, é necessário que se façam pequenas correções para sua utilização agrícola.

Acerca da fertilidade do solo foram realizadas análises de saturação, conforme descrito na Tabela 6.

Tabela 6 – Determinação da saturação do solo para condições de fertilidade.

pH H ₂ O	COMPLEXO SORTIVO (mmolc/dm ³)					SATURAÇÃO (%)			
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺²	K ⁺²	CTC	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺²	K ⁺²
1:2,5									
5,7	30,5	20,3	1,3	8,4	78,7	38,8	25,8	1,7	10,6

Legenda: Ca⁺²: íon cálcio; Mg⁺²: íon magnésio; Na⁺²: íon sódio; K⁺²: íon potássio; CTC: capacidade de troca de cátions.

Fonte: Adaptado das análises da Embrapa Algodão (2018).

O íon sódio (Na⁺²) é um complexo sortivo do solo geralmente presente em menores quantidades. As saturações mostram fornecimento em níveis ótimos para o desenvolvimento das plantas.

4.4 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A demanda química de oxigênio, DQO, é uma grandeza que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam sob condições experimentais definidas (ROCHA *et al.*, 1990).

Na Tabela 7 estão descritos os resultados das análises de DQO, realizadas com a água liberada durante o processo de biodegradação da carga (gasolina retida na palha do milho em pó) adicionada ao solo descontaminado.

Tabela 7 – Valores de DQO obtidos pela umidade do solo.

AMOSTRAS	DQO (mg. L⁻¹)
1	35.856
2	401
3	126

Fonte: Própria autoria (2018).

O parâmetro da DQO foi selecionado como um parâmetro indireto para a avaliação do sistema devido às características recalcitrantes da gasolina, facilidade e larga aplicabilidade do método na avaliação do potencial poluidor e oxidação da matéria orgânica. Durante o experimento o sistema mostrou-se bastante eficiente na remoção de DQO, acima de 99%. A gasolina brasileira tem em sua composição cerca de 24% de etanol que, segundo Corseuil e Fernandes (2004), é biodegradada em preferência aos compostos BTEX presentes na gasolina, ressaltando a importância dos nutrientes no desempenho do processo de revolvimento para aeração para que os organismos presentes tivessem oxigênio suficiente para realizar a biodegradação. Além disso, os valores de pH foram mantidos na faixa ótima favorável a digestão anaeróbia. 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).

5 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 mantiveram 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), 2004, Resíduos Sólidos – Classificação ABNT NBR ISO 10.004.
- ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. *Eclética Química*, v. 35, n. 3, p. 17-42. São Paulo, 2010.
- ASPRAY, T. Effect of nitrogen amendment on respiration and respiratory quotient (RQ) in three hydrocarbon contaminated soils of different type. *Chemosphere*. Oxford, v. 72, n. 6, p. 947-995, 2008.
- BARROS, R. M. Resíduos sólidos. Ciências Ambientais para Engenharia. **Organização Capaz e Horta Nogueira**. Elsevier, cap. 6, p. 157. Rio de Janeiro, RJ, 2014.
- BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. O.; OKEKE, B. C.; FRANKENBERGER, W. T. Comparative biorremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulations and bioaugmentation. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 1049–1055, 2005.
- BERNARDO, B. T. **Estudo de adsorção em leito fixo para o sistema heptano/tolueno/sílica gel usando líquidos iônicos como fase móvel**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica. UNL. Monte de Caparica. Lisboa, Portugal, p.130, 2011.
- 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.
- BOOPATHY, R. Factors limiting bioremediation Technologies. *Bioresource Technology*, v. 74, p. 63-67, 2000.
- 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.; KREZCZYNSKI, 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.
- CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Research*, 38, 1449–1456, 2004.
- COSTA, E. C.; BARBOSA, C. D. A. E. S.; MACHADO, J. A.; GARCIA, C. A. B. Estudo comparativo de adsorção do corante preto *Sulphcolor* utilizando o carvão ativo convencional com o bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e tratada quimicamente. *Scientia Plena*, v. 6, n. 12, 2010.

Cota 2017-2018. Universidade Estadual da Paraíba, UEPB. Campina Grande, PB, 2017.

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 2018.

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.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 4, p. 1192-1201, jul-ago. Santa Maria, RS, 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.

LIMA, D. F. **Biorremediação em sedimentos impactados por petróleo na Baía de Todos os Santos, Bahia: avaliação da degradação de hidrocarbonetos saturados**. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Geologia. Universidade Federal da Bahia, UFBA, 234 p., 2010.

LIMA, L. M. R. **Aplicação da técnica de biorremediação Landfarming para neutralização de rejeitos descartados em laboratório de pesquisa com derivados do petróleo**. Projeto de Pesquisa. Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa. Edital 01/2018. Centro de Ciências e Tecnologia. UEPB. Campina Grande, PB, 2018.

LIMA, L. M. R. **Avaliação de contaminantes orgânicos presentes em efluentes aquosos mediante leito fixo de biomassa em escala ampliada**. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos. UFCG. Campina Grande, PB, 2010.

LIMA, L. M. R. L. Projeto de Pesquisa. Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa. Edital 01/2017. Centro de Ciências e Tecnologia. UEPB. Campina Grande, PB, 2017.

LIMA, L. M. R.; COSTA, K. J. B.; OLIVEIRA, E. D. C.; OLIVEIRA, E. K. G.; SANTOS, T. C.; SILVA, V. L. M. M. **Utilização do mandacaru (*Cereus jamacaru*) como biomassa adsorvente de gasolina presente em corpos d'água**. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção (10º EBA), CD-Rom. Guarujá, SP, 2014.

LIMA, L. M. R.; OLIVEIRA, E. D. C.; NEPOMUCENO, T. C. DINIZ, N. M. R.; SILVA, V. L. M. M.; ALMEIDA, M. M. **Caracterização e uso da mucilagem do sisal (*Agave sisalana*) na adsorção de gasolina em leito diferencial**. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (21º COBEQ). Fortaleza, CE, 2016.

LIMA, L. M. R.; SOUSA, R. M.; CARDOSO, R. K. P.; AGUIAR, H. W. S; LIMA, L. M. R. **Remoção de gasolina presente em corpos d'água utilizando palha do milho como adsorvente em leito diferencial**. III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (III CONEPETRO). Salvador, BA, 2018.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P. **Brock Biology of Microorganisms**. Prentice Hall, 12^a ed. New Jersey, USA, 2008.

MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. 1^a 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 gnaïsse por meio de ensaios em colunas**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, 124 p. Viçosa, MG, 2015.

METCALF; EDDY. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. AMGH Editora Ltda., 5^a ed., 1980 p. Porto Alegre, RS, 2016.

MIRANDA, J.; COSTA, L. M.; RUIZ, H. A.; EINLOFT, R. Composição química da solução de solo sob diferentes coberturas vegetais e análise de carbono orgânico solúvel no deflúvio de pequenos cursos de água. **R. Bras. Ci. Solo**, 30:633-647, 2006.

MORAES NETO, S. P. **Acidez, alcalinidade e efeitos da calagem no solo**. Disponível em: <<http://www.cpac.embrapa.br/>>. Acesso em 03 de nov. de 2018.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. UFLA/FAEPE. Lavras, MG, 2002.

MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. ABES, 4^a ed., 388 p. Rio de Janeiro, RJ, 2010.

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.

NRC: NATIONAL RESEARCH COUNCIL. In Situ Bioremediation: When Does It Work?. **National Academy Press**. Washington, DC, 1993.

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.

PAUDYN, K.; RUTTER, A.; ROWE, R. K.; POLAND, J. S. Remediation of hydrocarbon contaminated soils in the Canadian arctic by Landfarming. **Cold Regions Science and Technology**, p.1-13, 2007.

PEDROTI, G. I. **Ensaio de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos**. Dissertação de Mestrado. Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, ES, 119 p., 2007.

PEREIRA, R. S. **Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos**. ReRH – Revista Eletrônica de Recursos Hídricos, v. 1, n. 1, p. 20-36, jul./set., 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. 6^o Encontro Brasileiro de Adsorção. Maringá, PR, 2006.

PICADO, A.; NOGUEIRA, A.; BAETA-HALL, L.; MENDONÇA, E.; RODRIGUES, M. F.; SÂÁGUA, 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.

- PUPIM, B. A. B.; SCHEER, A. P. **Estudo de adsorção na separação de misturas envolvendo substâncias derivadas do petróleo.** Monografia de Iniciação Científica. Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural. UFPR. Curitiba, PR, 2005.
- 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.
- RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F.; SORIANO, A. U.; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S. Biorremediação de solos contaminados por petróleo: ênfase no uso de biorreatores. **Série Tecnologia Ambiental, STA – 37.** Centro de Tecnologia Ambiental, CETEM, 61 p., 2006.
- ROCHA, J. C.; BARBIÉRI, R. S.; CARDOSO, A. A.; GRANER C. A. F. Agilização do processo de rotina analítica para a determinação da DQO (demanda química de oxigênio). **Química Nova**, v.13, p. 200-201, 1990.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. **United States of America: Wiley – Interscience Publication**, p. 1–13, 221–270, 1984.
- SEABRA, P. N. C. Aplicação de biopilha na biorremediação de solos argilosos contaminados com petróleo. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- SILVA, L. J. Processo de Landfarming para Tratamento de Resíduos Oleosos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 106 p. Rio de Janeiro, RJ, 2009.
- SILVA, R. L. B. **Contaminação de poços rasos no bairro Brisamar, Itaguaí, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população.** Tese de Doutorado. Departamento de Saneamento Ambiental. Fundação Oswaldo Cruz, 182 p. Rio de Janeiro, RJ, 2002.
- SILVA, V. L. M. M; COSTA, K. J. B.; OLIVEIRA, E. D. C.; OLIVEIRA, E. K. G.; SANTOS, T. C.; LIMA, L. M. R. **Adsorção de contaminantes derivados do petróleo utilizando mandacaru (*Cereus jamacaru*) como biomassa adsorvente.** 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (10º EBA), CD-Rom. Guarujá, SP, 2014.
- 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.
- TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo.** Editores Técnicos, 3ª edição, 573 p. Embrapa Solos. Brasília, DF, 2017.
- THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROOTTI FILHO, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA FILHO, J. E.; PAULA, J. L.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEIA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V.

Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro, Interciência/PETROBRAS, 2001.

TORTORA, G. J; FUNKE, B. R; CASE, C. L. **Microbiologia.** Editora Artmed, 10ª ed. Porto Alegre, RS, 2012.

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.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Landfarming. In: How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewes. Disponível em <<http://www.epa.gov/oust/cat/landfarming.html>>. Acesso em 18 de out. de 2009.

WARD, O.; SINGH, A.; VAN HAMME, J. Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 30, n. 5, p. 260-270. Berlin, 2003.

<<http://petroleoinfonet.blogspot.com/2012/03/geologia-armadilhas-do-petroleo.htmlgeologia>>. Acesso em 20 set. de 2018.

<<https://www.ibama.gov.br>>. Acesso em 20 set. de 2018.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Parâmetros físico-químicos do solo analisado, em condições de campo (descontaminado).

Identificação		pH H ₂ O	Complexo Sortivo (mmolc/dm ³)							%	mmolc/dm ³	mg/dm ³	g/kg
Nº Lab.	Descrição	1:2,5	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺	S	H+Al	T	V	Al ⁺³	P	M.O.
18.0049	Ao lado do pavilhão	6,9	40,9	11	0,4	2,2	54,5	1,7	56,1	97	0	46,7	15,7

Fonte: Embrapa Algodão (2018).

APÊNDICE B - Parâmetros físico-químicos do solo contaminado com gasolina.

Identificação		pH H ₂ O	Complexo Sortivo (mmolc/dm ³)							%	mmolc/dm ³	mg/dm ³	g/kg
Nº Lab.	Descrição	1:2,5	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	S	H+Al	T	V	Al ³⁺	P	M.O.
18.0326	Pó de palha de milho + solo contaminado com gasolina	5,7	30,5	20,3	1,3	8,4	60,5	18,2	78,7	76,9	2,0	219,1	71,0

Fonte: Embrapa Algodão (2018).

APÊNDICE C - Parâmetros físico-químicos do solo analisado, após a técnica de biorremediação.

Identificação		pH H ₂ O	Complexo Sortivo (mmolc/dm ³)							%	mmolc/dm ³	mg/dm ³	g/kg
Nº Lab.	Descrição	1:2,5	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺	S	H+Al	T	V	Al ⁺³	P	M.O.
18.0662		7,3	37,0	16,9	2,1	3,9	59,9	0,0	59,9	100,0	0,0	197,1	13,5

Fonte: Embrapa Algodão (2018).

