

BIORREMEDIÇÃO DE SOLO IMPACTADO COM BORRA OLEOSA UTILIZANDO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO MATERIAL ESTRUTURANTE

**ALANA FLEMMING¹; ELISANDRA MARIA ENGLER²; LUCAS SANTOS BARBOSA³;
EDUARDA DUVAL HALAL⁴; VANESSA SACRAMENTO CERQUEIRA⁵**

¹*Universidade Federal de Pelotas – lana.flemming@hotmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas – elyengler@yahoo.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – lucassantos.barbosa@hotmail.com*

⁴*Universidade Federal de Pelotas – eduardahd@hotmail.com*

⁵*Universidade Federal de Pelotas – vanescerqueira@yahoo.com.br*

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda energética mundial faz com que cada vez mais se invista em extração e refino do petróleo. A produção de petróleo no Brasil foi intensificada após a descoberta de poços petrolíferos em toda costa brasileira na camada pré-sal. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP) a produção de petróleo em maio de 2015 foi de 2,412 milhões de barris por dia, cerca de 10,2% a mais que no mesmo mês do ano anterior.

No processo de refino do petróleo é gerada uma grande quantidade de um resíduo sólido denominado borra oleosa. Usualmente, a borra oleosa contém água, sólidos grosseiros, óleos, gorduras, compostos orgânicos, elementos químicos e metais (CERQUEIRA, 2011). Classificado como resíduo Classe 1 pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a borra oleosa possui características de inflamabilidade, toxicidade, corrosividade e patogenicidade. Um dos principais problemas deste resíduo são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, sendo 16 deles listados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para monitoramento ambiental.

Uma das alternativas para o tratamento desse resíduo é a biorremediação que consiste num conjunto de técnicas que utilizam processos biológicos para a degradação do resíduo. Uma das técnicas utilizadas é o *landfarming*, na qual se introduz o contaminante na camada reativa do solo e através de operações de aragem e gradagem é estimulada a degradação do resíduo pelos microrganismos aeróbios ali presentes. As tecnologias de biorremediação para a recuperação de solos contaminados por petróleo são principalmente baseadas em processos aeróbicos, cujas etapas iniciais de degradação dos hidrocarbonetos envolvem a oxidação de substratos por enzimas oxigenases (BOOPATHY, 2003). Sendo assim, a concentração de oxigênio no solo se torna um fator limitante para o pleno desenvolvimento da microbiota.

Durante um processo biológico de tratamento de solos é reconhecido que a adição de material estruturante de natureza orgânica, melhora algumas das propriedades importantes, a saber, diminui a densidade, aumenta a porosidade e a permeabilidade, dentre outras (RAIMUNDO, 2004). Essas propriedades são determinantes para uma boa aeração no solo. Os materiais estruturantes mais comuns são a serragem, palhas e cascas de origem vegetal, resíduos agrícolas, dentre diversos outros (SANTOS, 2007).

A casca de arroz e o cavaco de madeira, considerados passivos ambientais das suas respectivas indústrias, podem ser utilizados como material estruturante na biorremediação de áreas impactadas pela borra oleosa. Ambos são materiais

disponíveis e baratos, tornando-se uma escolha sustentável a serem utilizados como agentes na biorremediação do solo impactado com borra oleosa.

Segundo o Instituto de Pesquisa Aplicada a Economia (IPEA) o Brasil é o nono maior produtor mundial de arroz, colhendo 11,2 milhões de toneladas na safra 2009-2010 e estão distribuídas entre os estados do Rio Grande do Sul (RS), Santa Catarina (SC) e Mato Grosso (MT). Na região sul do estado do RS, parte importante da produção orizícola converge para Pelotas e região, onde o grão em casca é beneficiado por um número considerável de engenhos (PAULETTO et al., 1990). Segundo dados apresentados em 2009 pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) o município de Pelotas gerou 11.559 Kg/ano de casca de arroz, sendo o resíduo em maior quantidade da indústria de beneficiamento desse grão.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2009, na lenha da silvicultura, os principais produtores foram o Rio Grande do Sul, o Paraná, São Paulo, Santa Catarina e Minas Gerais. Segundo a Sociedade Brasileira de Silvicultura (SBS) o município de Piratini - RS possui 50.000 ha de florestas de acácia negra, pinus e eucalipto que representam 13% da área do município. A geração de resíduo da cadeia florestal para o Brasil em 2010 foi equivalente a 87.840.218,78 m³. A região Sul apresentou a maior geração de resíduo com valor estimado de 31.609.453,07 m³ (IBGE, 2010).

Este trabalho teve por objetivo avaliar o potencial da adição dos resíduos agroindustriais casca de arroz e cavaco de madeira, como material estruturante, na degradação de borra oleosa petroquímica presente em solos de *Landfarming* visando melhorar as condições de biodegradabilidade no solo.

2. METODOLOGIA

As amostras de solo foram coletadas a uma profundidade de 30 cm de células de *Landfarming* pertencentes a uma unidade de Controle e Tratamento de resíduos sólidos de um complexo petroquímico localizado no Sul do Brasil. As amostras de solo foram encaminhadas ao laboratório na UFPel e peneiradas em peneira com abertura de 2 mm.

Em frascos de vidro de 1L com fechamento hermético foram montados os ensaios de biorremediação, adicionando 200 g de solo e contaminando com 1% de borra oleosa. A umidade dos solos foi ajustada para 80% da capacidade de campo. Foram testados dois materiais estruturantes, cavaco de madeira e casca de arroz, e em diferentes proporções, 5 e 10%, sendo montados os seguintes experimentos em triplicata:

Ba – Branco: frasco vazio; CN – Controle: solo sem borra oleosa; AN - Atenuação natural: solo contaminado com borra oleosa; CA5 - solo contaminado com borra oleosa e 5% de casca de arroz; CA10 - solo contaminado com borra oleosa e 10% de casca de arroz; CM5 - solo contaminado com borra oleosa e 5% de cavaco de madeira; CM10 - solo contaminado com borra oleosa e 10% de cavaco de madeira;

Os frascos foram mantidos em estufa a 30°C durante 84 dias. Para a avaliação da degradação de compostos orgânicos foi utilizado o método da respirometria basal através da avaliação da evolução acumulativa de C-CO₂, utilizada como indicador de atividade microbiana.

Para a captura de CO₂ foi colocado dentro do frasco em um suporte de metal um copo plástico com 20 mL de NaOH 0,5 M. O frasco hermeticamente fechado foi incubado na estufa a 30°C durante 84 dias, sendo a análise realizada em média a cada 5 dias. Após esse período foi realizada a titulação com ácido clorídrico 0,5 M

para analisar a quantidade de CO_2 produzido. A quantidade de CO_2 produzido é dada pela seguinte equação:

$$\text{C- CO}_2 \text{ gerado (mg/Kg de solo)} = (V_B - V_A) \cdot (M_C/2) \cdot M_{\text{HCl}} \cdot FC/m$$

Onde: V_B : volume de HCl 0,5 M utilizado para titular o branco, em mL; V_A : volume de HCl 0,5 M utilizado para titular o tratamento, em mL; M_C : massa molar do carbono em g/mol; M_{HCl} : concentração molar da solução padronizada de HCl, em mol/L; FC : fator de correção da molaridade de ácido/base ($M_{\text{HCl}}/ M_{\text{NaOH}}$); M : massa (Kg) de solo seco no frasco.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos de produção acumulada de C- CO_2 para os experimentos realizados estão mostrados na Figura 1.

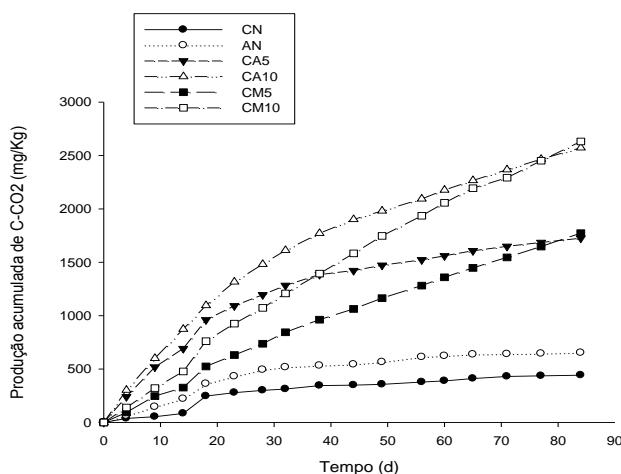


Figura 1: Produção acumulada de C- CO_2 (mg/Kg de solo) ao longo de 84 dias para os ensaios realizados.

A máxima produção acumulada de C- CO_2 (2631,2 mg/Kg) foi alcançada no ensaio CM10, no qual foi adicionado 10% de cavaco de madeira. Observa-se, a partir da Figura 1, que valor próximo a este foi obtido para o ensaio utilizando 10% de casca de arroz, o qual alcançou produção de 2571,7 mg/Kg de C- CO_2 em 84 dias de processo.

Como mostrado na Figura 1, observa-se que a dose de 10%, tanto para o cavaco de madeira quanto para a casca de arroz mostrou ser mais eficiente do que quando utilizada a dose de 5%. A máxima produção obtida no ensaio CA5 foi 1724,8 mg/Kg e no ensaio CM5 foi de 1772,7 mg/Kg.

A atenuação natural mostrou produção acumulada de C- CO_2 de 652,2 mg/Kg, enquanto que o controle negativo apresentou produção de 442,3 mg/Kg no tempo final de processo. Observa-se que a adição de material estruturante estimulou a degradação de borra oleosa presente nos solos, visto que os tratamentos utilizando casca de arroz e cavaco de madeira em doses de 5 e 10% obtiveram valores maiores de produção acumulada de C- CO_2 que o tratamento atenuação natural.

A partir da análise dos valores obtidos de produção diária de C- CO_2 , pode-se verificar que as maiores liberações de C- CO_2 foram obtidas nos primeiros 20 dias com máxima produção em 18 dias de processo, para todos os tratamentos avaliados. Neste período, o tratamento que apresentou maior produção (333 mg/Kg) de C- CO_2 foi o CA10 seguido pelo CA10, que produziu 284 mg/Kg de C- CO_2 .

Comportamento semelhante foi observado em estudos realizados em solos contaminados com 1,5 e 6% de borra oleosa (CERQUEIRA, 2011) e em solos oriundos de postos de combustível contaminado com óleo diesel (MARIANO, 2006) nos quais a maior liberação de CO₂ ocorreu nos primeiros 10 dias de processo.

Os dois materiais estruturantes apresentaram menor produção de C-CO₂ na dose de 5% comparado aos ensaios de dose 10%.

4. CONCLUSÕES

A adição de resíduos agroindustriais como material estruturante ao solo melhorou suas características físicas, possibilitando melhores condições de aeração e consequente um aumento na atividade microbiana. Assim, a estratégia de biorremediação se mostrou eficiente para a degradação da borra oleosa no solo.

Os melhores resultados foram observados quando a proporção de material estruturante foi de 10% tanto de casca de arroz quanto de cavaco de madeira.

A casca de arroz e o cavaco de madeira mostraram serem alternativas promissoras para a biorremediação de solos impactados devido ao aumento promovido na degradação da borra oleosa.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 1987. 63 p.
- ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Rio de Janeiro, 2015.
- BOOPATHY, R. (2003) Use of anaerobic soil slurry reactors for the removal of petroleum hydrocarbons in soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 52: 161 – 166.
- CERQUEIRA, V.S. **Biorremediação de borra oleosa proveniente de indústria petroquímica em microcosmos**. 2011. Tese (Doutorado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201203.pdf. Acesso em 23 de julho de 2015.
- MARIANO, A.P. **Avaliação potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminadas com óleo diesel**. 2006. 162f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.
- PAULETTO, E. A.; NACHTIGALL, G. R.; GUADAGNIN, C. A. Adição de cinza de casca de arroz em dois solos do município de Pelotas, RS. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 14:255-258, 1990.
- RAIMUNDO, R. S., MACEDO, R. C. e RIZZO, A. C. L., Tratamento de solo contaminado por petróleo empregando material estruturante. In **44º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, Fortaleza, Ceará, 2004.
- SANTOS, R. M. **Avaliação da adição do pó da casca de coco verde, como material estruturante, na biorremediação de solo contaminado por petróleo**. 2007, 143f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.