



POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS CASCA DE ARROZ E CAVACO DE MADEIRA EM PROCESSOS DE BIORREMEDIAÇÃO DE BORRA OLEOSA

Lucas Barbosa Santos – lucassantos.barbosa@hotmail.com
Universidade Federal de Pelotas- UFPEL
Rua: Andrade Neves, 1258, ap 201.
96020-080 – Pelotas – Rio Grande do Sul

Alana Flemming – lana.flemming@hotmail.com
Universidade Federal de Pelotas - UFPEL

Vanessa Sacramento Cerqueira – vsquerqueira2@gmail.com
Universidade Federal de Pelotas

Eduarda Hallal Duval – eduardahd@hotmail.com
Universidade Federal de Pelotas

Fatima Menezes Bento – fatima.bento@ufrgs.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Resumo: As indústrias petroquímicas geram consideráveis volumes de borra oleosa durante o seu processamento. Devido à composição complexa de hidrocarbonetos, este resíduo deve ser considerado com potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico. Dentre as possíveis formas de tratamento, destaca-se o processo denominado biorremediação, o qual consiste na utilização de microrganismos para a mitigação ou completa eliminação dos contaminantes ambientais em um dado local. Visando otimizar esta técnica, tem sido proposta a adição de resíduos agroindustriais como materiais estruturantes no solo com intuito de estimular a atividade microbiana e consequentemente aumentar a eficiência de remoção deste contaminante. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da adição da casca de arroz e cavaco de madeira, como material estruturante, na degradação de borra oleosa petroquímica em solos de Landfarming. Foram montados ensaios em triplicata com solo de Landfarming contaminado com 1% de borra oleosa e feita a adição de casca de arroz e cavaco de madeira, em diferentes proporções, 5 e 10%. Para a avaliação da degradação da borra oleosa foi utilizado o método de respirometria basal através da evolução acumulativa de C-CO₂ ao longo do tempo de processo. A máxima produção acumulada de C-CO₂ (2899,65 mg/Kg) foi alcançada no ensaio no qual foi adicionado 10% de casca de arroz. A menor produção ocorreu no ensaio de atenuação natural (861,44 mg/Kg). 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.

Palavras-chave: Biorremediação, Borra oleosa, Landfarming, Material estruturante.



POTENTIAL USE OF AGROINDUSTRIAL WASTE RICE HUSK AND WOOD CHIPS IN BIOREMEDIATION PROCESSES OF OILY SLUDGE

Abstract: Petrochemical industries generate considerable volumes of oily sludge during processing. Due to the complex composition of hydrocarbons, this waste should be considered toxic, mutagenic and carcinogenic potential. Among the possible forms of treatment, there is the process called bioremediation, which is the use of microorganisms for the mitigation or complete elimination of environmental contaminants in a given location. In order to optimize this technique has been proposed the addition of organic residues as bulking materials in the soil in order to stimulate microbial activity and therefore increase the removal efficiency of this contaminant. The objective of this study is to evaluate the potential of adding rice husks and wood chips, as a bulking agents in the petrochemical oily sludge degradation in Landfarming soils. Tests were assembled in triplicate with Landfarming soil contaminated at 1% oily sludge and made addition of rice husk and wood chips in different proportions, 5 to 10%. For the evaluation of the oily sludge degradation was used basal respirometry by the cumulative growth of C-CO₂ throughout the process time. The maximum cumulative production of C-CO₂ (2899.65 mg / kg) was achieved on assay in which was added 10% of rice husk. The lower production occurred in the test natural attenuation (861.44 mg / kg). The rice husk and wood chips tend to be promising alternatives for the bioremediation of soils impacted due to the increase in degradation of oily sludge.

Keywords: *Bioremediation; Oily Sludge; Landfarming; Bulking agent.*

1. INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea utiliza fontes de energia em larga escala para os mais diversos fins. O aumento do consumo energético mundial promove crescimento na extração e refino do petróleo. Os derivados de petróleo são beneficiados para se tornarem mais variados tipos de produtos industriais, agropecuários e domésticos e combustíveis, sendo assim um relevante recurso natural (MARIANO, 2001).

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/dia, cerca de 10,2% a mais que no mesmo mês do ano anterior. A produção do pré-sal no mesmo período foi de 726,4 milhares de barris/dia (ANP, 2015).

Os processos industriais de uma refinaria de petróleo e indústrias petroquímicas geram resíduos sólidos, líquidos e gasosos. O principal resíduo sólido destes processos é a borra oleosa. Este resíduo é classificado como Classe 1 pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por ser inflamável, tóxico, corrosivo e patogênico (ABNT, 2004).

Usualmente, a borra oleosa contém água, sólidos grosseiros, óleos, gorduras, compostos orgânicos, elementos químicos e metais (CERQUEIRA, 2011). Entre os compostos orgânicos presentes, os mais comuns são os hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (LIU et al., 2011). Dentre estes, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) recebem maior atenção. Dezesesseis HPAs foram classificados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como poluentes prioritários para a remediação (CHAUHAN et al., 2008).

Devido às características poluentes, recalcitrantes e seus efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente da borra oleosa, há necessidade que haja o desenvolvimento de tecnologias ecológicas, compatíveis e acessíveis economicamente para a remediação de áreas impactadas

REALIZAÇÃO

CORREALIZAÇÃO

INFORMAÇÕES



(MEDAURA & ÉRCOLI, 2008). A biorremediação é uma tecnologia ambientalmente correta para degradar eficientemente poluentes, como óleo e derivados, no meio ambiente (MOLINA-BARAHONA et al., 2004).

Uma das técnicas de biorremediação utilizadas é o *Landfarming*, com a introdução do 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 (SOUZA, 2010). A eficiência dessa técnica está relacionada a fatores climáticos e ambientais que afetam a microbiota do solo (URURAHY et al., 1998). Por isso se fazem necessárias ações que visem estimular processos naturais de biodegradação para acelerar o tratamento.

O suprimento de oxigênio no solo é um dos principais fatores que interferem na eficiência do processo. O oxigênio é necessário para o desenvolvimento e desempenho dos microrganismos aeróbios. O uso de materiais estruturantes para aumentar a aeração no solo pode ajudar a promover a adequada oxigenação. Os materiais estruturantes mais comuns são a serragem, palhas e cascas de origem vegetal, resíduos agrícolas, dentre diversos outros (SANTOS, 2007). Estes resíduos são gerados em grandes quantidades na cadeia produtiva. A casca de arroz e o cavaco de madeira, são materiais disponíveis e baratos e surgem como possibilidade de reaproveitamento como materiais estruturantes a serem aplicados em solos contaminados.

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. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Coleta das amostras

A amostra de borra oleosa foi coletada de uma unidade de tratamento de resíduos sólidos de um complexo petroquímico localizado no sul do Brasil.

As amostras de solo foram coletadas de 10 pontos distintos a uma profundidade de 0-30 cm de uma célula de *Landfarming* e acondicionadas em sacos plásticos em temperatura ambiente. Essa célula não recebia borra oleosa há cerca de 4 meses. O solo foi homogeneizado e peneirado em peneiras de 2 mm.

2.2. Montagem dos experimentos

Em frascos de vidro de 1 L com fechamento hermético foram montados os ensaios de biorremediação, nos quais foram adicionados 200 g de solo e adicionado 1% de borra oleosa. A umidade dos solos foi ajustada para 80% da capacidade de campo com água destilada. Os frascos foram mantidos em estufa a 30°C durante 84 dias. Em média, a cada 5 dias foi realizado o revolvimento do solo no frasco com o intuito de homogeneizar e promover a aeração dos solos (CERQUEIRA, 2014). A adição de água destilada, borra oleosa e os materiais estruturantes foram realizados sob homogeneização. Foram testados dois materiais estruturantes, casca de arroz e cavaco de madeira, e em diferentes proporções, 5 e 10%, sendo montados os seguintes experimentos em triplicata:

Ba – Branco: frasco vazio;

CN – Controle: solo sem contaminação de borra oleosa em laboratório;

AN - Atenuação natural: solo contaminado com borra oleosa;

CA5 - solo contaminado com borra oleosa e adicionado de 5% de casca de arroz;

CA10 - solo contaminado com borra oleosa e adicionado de 10% de casca de arroz;

CM5 - solo contaminado com borra oleosa e adicionado de 5% de cavaco de madeira;

CM10 - solo contaminado com borra oleosa e adicionado de 10% de cavaco de madeira.



2.3. Análises do solo

Para avaliação da biodegradação da borra oleosa foi utilizado o método da respirometria basal através da avaliação da evolução acumulativa de C-CO₂ ao longo do tempo de processo, utilizado como indicador da atividade microbiana.

2.3.1. Respiração Basal

A produção acumulada de C-CO₂ foi utilizada para mensurar a atividade respiratória dos microrganismos nos experimentos de biorremediação (STOTZKY, 1965). Para a captura de dióxido de carbono (CO₂) foram colocados dentro dos frascos, em um suporte de metal, um copo plástico com 20 mL de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,5 M. Os frascos hermeticamente fechados, abertos apenas para realizar as análises em média a cada 5 dias, foram incubados em uma estufa a 30°C durante 84 dias. Os frascos vazios foram utilizados como prova em branco para quantificar o CO₂ presente no frasco. Para realizar a análise, foi adicionado 1 mL de cloreto de bário (BaCl₂) 30% e 3 gotas de fenolftaleína 1% imediatamente após o copo plástico ser retirado do frasco. A quantidade de NaOH residual na solução foi titulada com ácido clorídrico (HCl) a 0,5 M para analisar a quantidade de C-CO₂ produzido. A quantidade de C-CO₂ produzido é dada pela seguinte equação (1):

$$C - CO_2 \text{ gerado (mg/Kg de solo)} = \frac{(VB - VA) \cdot \left(\frac{MC}{2}\right) \cdot MHCl \cdot FC}{m} \quad (1)$$

Onde: VB: volume de HCl 0,5 M utilizado para titular o branco, em mL; VA: volume de HCl 0,5 M utilizado para titular o tratamento, em mL; MC: massa molar do carbono em g/mol; MHCl: concentração molar da solução padronizada de HCl, em mol/L; FC: fator de correção da molaridade de ácido/base (MHCl/ MNaOH); m: massa (Kg) de solo seco no frasco.

2.3.2. Análise estatística

Os resultados obtidos foram analisados empregando o teste de Tukey (comparação entre médias) a um nível de confiança de 95%, utilizando o software Statistica 7.1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Medida da atividade microbiana

Os resultados obtidos de produção diária e produção acumulada de C-CO₂ ao longo de 84 dias são apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente, para os diferentes experimentos de biorremediação. Analisando os valores obtidos de produção diária de C-CO₂ (Figura 1), observa-se que as maiores liberações de C-CO₂ foram verificadas nos primeiros 20 dias com máxima produção em 18 dias de processo, para todos os tratamentos analisados. Esse comportamento sugere que há maior disponibilidade de hidrocarbonetos mais facilmente biodegradáveis para serem utilizados como fonte de carbono no início do processo.

A alta atividade microbiana nos primeiros dias sugere que a microbiota presente nos solos se adaptou ao substrato adicionado (borra oleosa), visto que o solo utilizado nos experimentos foi retirado de células de *Landfarming*, ou seja, ambiente em que a microbiota nativa já estava em contato com a borra oleosa. Após o período inicial de 20 dias, houve um decréscimo na produção diária de CO₂ (Figura 1), fato que pode ter sido causado pela transição da fonte de carbono, devido ao consumo das frações de hidrocarbonetos mais facilmente biodegradáveis e exigindo uma adaptação dos

microrganismos a hidrocarbonetos mais recalcitrantes (MARIANO, 2006). Estudos realizados por Mariano (2006) também mostraram máxima produção de CO_2 nos primeiros 20 dias de processo em solos contaminados com diesel e biorremediados com a adição de consórcio microbiano composto de *Staphylococcus hominis* e *Kocuria palustris*.

Figura 1. Produção diária de C- CO_2 ao longo dos 84 dias de processo. Tratamentos: CN: Controle; AN: Atenuação Natural; CA5: adição de 5% de casca de arroz; CA10: adição de 10% de casca de arroz; CM5: adição de 5% de cavaco de madeira; CM10: adição de 10% de cavaco de madeira.

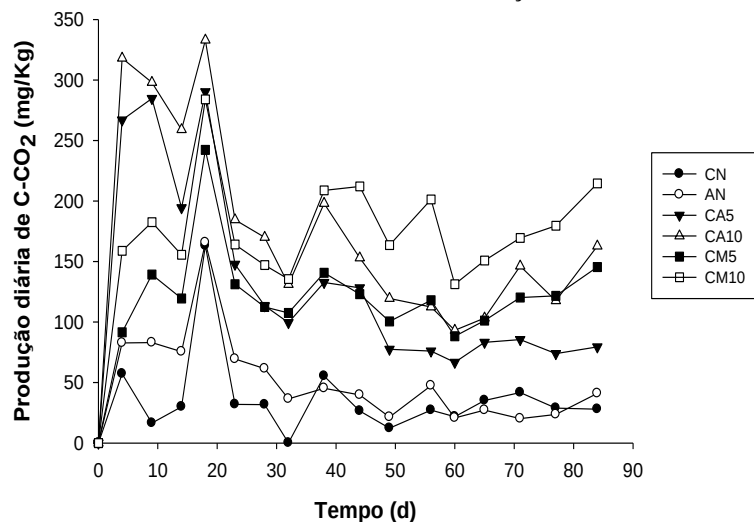
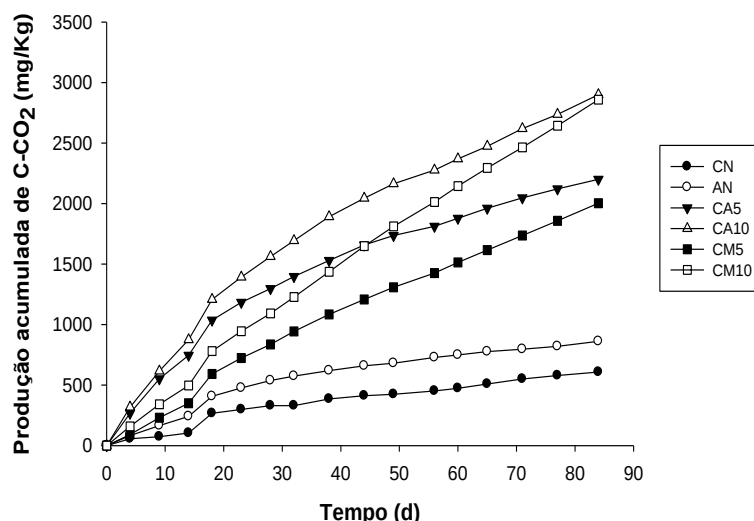


Figura 2. Produção acumulada de C- CO_2 ao longo dos 84 dias de processo. Tratamentos: CN: Controle; AN: Atenuação Natural; CA5: adição de 5% de casca de arroz; CA10: adição de 10% de casca de arroz; CM5: adição de 5% de cavaco de madeira; CM10: adição de 10% de cavaco de madeira.



As produções máximas acumuladas de C- CO_2 ao longo dos 84 dias de processos são apresentadas na Figura 2. No ensaio CA10, no qual foi adicionado 10% de casca de arroz, foi verificada a máxima produção (2899,65 mg/Kg). Observa-se que valor próximo a este foi obtido para o ensaio utilizando 10% de cavaco de madeira (CM10) o qual alcançou produção máxima de 2857,90 mg/Kg de C- CO_2 no tempo final. Valores próximos de produção acumulada de C- CO_2 (3010,1 mg/Kg) foram encontrados em estudo realizado por Cerqueira (2011) em solos de *Landfarming* contaminado com 1,5% de borra oleosa e com adição de um consórcio bacteriano composto pelos

REALIZAÇÃO

CORREALIZAÇÃO

INFORMAÇÕES



isolados *Stenotrophomonas acidaminiphila*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus cibi*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Bacillus cereus* e de nutrientes em 90 dias de processo.

Os valores finais de produção máxima acumulada de C-CO₂ nos experimentos de biorremediação ao final dos 84 dias de processo são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Produção máxima acumulada de C-CO₂ no tempo final de processo

Tratamento	Produção máxima acumulada de C-CO ₂
AN	861,44 ± 43
CA5	2200,65 ± 389,26 ^a
CA10	2899,65 ± 226,13 ^b
CM5	2002,90 ± 93,53 ^a
CM10	2857,90 ± 89,35 ^b

Letras minúsculas iguais indicam que os ensaios não apresentaram diferença significativa (p>0,05).

Conforme mostrado na Tabela 1, nota-se que a dose de 10%, tanto para o cavaco de madeira quanto para a casca de arroz, demonstrou ser mais eficiente que a dose de 5% (p<0,05). Isto sugere que a adição de 10% de material estruturante é mais adequada para essa quantidade de borra oleosa. Esse comportamento indica que os materiais estruturantes em maior quantidade promovem maior espaçamento entre as partículas de solo permitindo assim maior aeração. Materiais estruturantes são adicionados ao solo contaminado com a finalidade de aumentar a permeabilidade, aeração e facilitar o contato da água e dos nutrientes com os microrganismos consequentemente intensificando a atividade microbiana (SANTOS, 2007).

Em estudo realizado por Santos (2007), onde foi avaliado o efeito do material estruturante (pó da casca de coco), nas proporções de 5 e 10 % e correção da relação C/N com uréia e nitrato de sódio, no tratamento de solo contaminado com 5% de petróleo cru, foi obtido melhores resultados na remoção dos hidrocarbonetos com a adição de 10% do material estruturante em comparação com a adição de 5% em ambas as adições de nitrogênio.

A produção acumulada de C-CO₂ de 861,44 mg/Kg foi obtida na atenuação natural, enquanto que o controle apresentou produção de 607,57 mg/Kg no tempo final de processo. Os tratamentos utilizando casca de arroz e cavaco de madeira em doses de 5 e 10% mostraram valores mais altos que a atenuação natural, os quais 40 diferiram estatisticamente (p<0,05), mostrando a potencialidade do uso destes resíduos no aumento da taxa de biodegradação dos hidrocarbonetos presentes na borra oleosa. Em comparação com a atenuação natural, o experimento de maior eficiência (CA10) produziu 4,8 vezes mais C-CO₂.

Não houve diferença estatística (p<0,05) entre os valores de produções máximas acumuladas de C-CO₂ na mesma porcentagem de material estruturante, mostrando que ambos resíduos foram igualmente eficientes na degradação da borra oleosa (Tabela 1). Os ensaios de biorremediação utilizando maior quantidade (10%) apresentou melhores resultados quanto à produção de C-CO₂ quando comparado à dose de 5%, visto que os valores diferem estatisticamente (p<0,05).

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, e que diferem estatisticamente (p<0,05) (Tabela 1), de produção acumulada de C-CO₂ quando comparados com o tratamento atenuação natural.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adição de resíduos agroindustriais como material estruturante ao solo possibilitou um aumento na atividade microbiana, visto os resultados obtidos na análise de respirometria basal. O aumento da atividade microbiana demonstra que a adição de casca de arroz e cavaco de madeira no solo favoreceu a biodegradação da borra oleosa presente 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 adição de 10% de casca de arroz



apresentou os melhores resultados dentre todos os ensaios sendo assim o tratamento com maior eficiência no tratamento da borra oleosa no solo de *Landfarming*.

4. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Rio de Janeiro: ANP, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 71 p, 2004.

CERQUEIRA, V. S.; PERALBA, M. C. R.; CAMARGO, F. A. O.; BENTO, F.M. Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 95, p. 338-345, 2014.

CERQUEIRA, V.S. **Biorremediação de borra oleosa proveniente de indústria petroquímica em microcosmos**. Porto Alegre, 196 p., 2011. Dissertação (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

CHAUHAN, A.; RAHMAN, F.; OAKESHOTT, J.G.; JAIN, R.K. Bacterial Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: strategies for bioremediation. **Indian Journal of Microbiology**, v. 48, n. 1, p. 95–113, 2008.

LIU, P. W. G.; CHANG, T. C.; WHANG, L. M.; KAO, C. H.; PAN, P. T.; CHENG, S. S. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil: Effects of strategies and microbial community shift. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 8, p. 1119-1127, 2011.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro, 216 p., 2001. Dissertação (Mestrado) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

MARIANO, A.P. **Avaliação potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminadas com óleo diesel**. Rio Claro, 162 p., 2006. Dissertação (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista.

MEDAURA, M. C.; ÉRCOLLI, E. C. Bioconversion Of Petroleum Hydrocarbons In Soil Using Apple Filter Cake. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 39, p. 427-432, 2008.

MOLINA-BARAHONA, L.; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ R.; HERNÁNDEZ-VELASCO, M.; VEGA-JARQUÍN, C.; ZAPATA-PÉREZ, O.; MENDOZA-CANTÚ, A.; ALBORES, A. Diesel removal from contaminated soils by bio stimulation and supplementation with crop residues. **Applied Soil Ecology**, v. 27, p. 165- 175, 2004.

SANTOS, R. M. **Avaliação da adição do pó da casca de coco verde, como material estruturante, na biorremediação de solo contaminado por petróleo**. Rio de Janeiro, 143 p., 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SOUZA, T. S. **Análise da toxicidade e da mutagenicidade de um solo de landfarming, proveniente de uma refinaria de petróleo, antes e depois de processos que visam estimular a biodegradação de hidrocarbonetos**. Rio Claro, 237 p., 2010. Dissertação (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista.

STOTZKY, G. Microbial respiration. In.: Black C. A. (Ed.). **Methods in soil analysis**. p. 1550-1572, 1965.



URURAHY, A. F. P.; MARINS, M. D. M.; VITAL, R. L.; GABARDO, I. T.; PERERIRA, N. Effect of aeration on biodegradation of petroleum waste. **Revista de Microbiologia**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 254-258, 1998.

REALIZAÇÃO

CORREALIZAÇÃO

INFORMAÇÕES