

## III-392 – ANÁLISES ESTATÍSTICAS E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE BIOPILHAS PARA O TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO POR HIDROCARBONETOS

**Emerson Tomasoni<sup>(1)</sup>**

Engenheiro de Petróleo e Gás. Mestrando em Engenharia de Petróleo e Gás pela Universidade Potiguar (UNP).

**Janusa Soares de Araújo<sup>(2)</sup>**

Engenheira Civil e Engenheira de Segurança do Trabalho Doutora em Ciência e Engenharia de Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

**Carlos Enrique de Medeiros Jerônimo<sup>(3)</sup>**

Engenheiro Químico e Engenheiro de Segurança do Trabalho. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Profª Dirce Coutinho, 1732 – Capim Macio - Natal - RN - CEP: 59082-180 - Brasil - Tel: (84) 98820-4068 - e-mail: [e.tomasoni@hotmail.com](mailto:e.tomasoni@hotmail.com)

**Endereço<sup>(2)</sup>:** Rua Praia Rio do Fogo, 9131 – Ponta Negra - Natal - RN - CEP: 59092-250 - Brasil - Tel: (84) 98811-3893 - e-mail: [janusasoaresaraujo@gmail.com](mailto:janusasoaresaraujo@gmail.com)

### RESUMO

As contaminações de solos com petróleo oriundos de vazamentos ou derramamentos são uma preocupação ambiental com ênfase considerável. Diante dessa problemática, a indústria de petróleo tem intensificado a aplicação de técnicas capazes de tratar esses solos contaminados por hidrocarbonetos, destacando principalmente a biorremediação. Dentre as técnicas de biorremediação, a tecnologia de Biopilha apresenta uma vantagem relevante por se tratar de uma técnica de simples operação e baixos custos. Assim, com o objetivo de verificar a aplicabilidade dessa técnica na região de Mossoró, no estado do Rio Grande do Norte, foram elaborados ensaios de biodegradação em escala laboratorial, no qual a metodologia consistiu na elaboração de um planejamento experimental do tipo fatorial  $3^2$  por tipologia de solo, totalizando 27 experimentos. As variáveis utilizadas foram a concentração de solo contaminado e dosagem de esgoto sanitário afim de verificar a eficiência de biodegradação dos compostos de hidrocarbonetos totais de petróleo – TPH. Os ensaios apresentaram elevadas taxas de biodegradação de TPH (média de 85,93%) em um período de 42 dias, tornando a técnica de Biopilha eficaz no tratamento dos solos contaminados. Os resultados foram otimizados elevando a eficiência de biodegradação a 100,0% com condições ideais de concentração de solo contaminado por hidrocarbonetos (78,5%) e dosagem de esgoto (10,0 mL.kg<sup>-1</sup>).

**PALAVRAS-CHAVE:** Biorremediação, Biopilha, Modelagem e Otimização do processo, Análise Estatísticas.

### INTRODUÇÃO

Há muito tempo o petróleo passou a ser a principal fonte de abastecimento da matriz energética mundial havendo dessa forma um enorme crescimento nas atividades de exploração e produção. No entanto, a degradação do meio ambiente vem sendo proporcional ao crescimento da indústria de petróleo em âmbito mundial, ou seja, elevando gradativamente a geração de contaminantes e resíduos.

Se tratando de petróleo e seus derivados, observa-se que comumente são relatados problemas ambientais provocados durante seu transporte, principalmente quando ocorrem acidentes e o material é derramado (WEBER; SANTOS, 2013). Segundo Silva (2009), a indústria de petróleo é responsável pela geração de volumes consideráveis de contaminantes, dentre os quais destacam-se os solos contaminados por hidrocarbonetos oriundos de derramamentos indesejados, como por exemplo, o rompimento da linha de produção.

De acordo com Berger (2005), a forma mais usual de quantificar a contaminação de hidrocarbonetos nos solos é através de um parâmetro único, chamado de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo – TPH. O autor ainda

descreve que as fontes de contaminação com TPH, estão relacionadas com a exploração, a produção, o armazenamento, o transporte, a distribuição e a destinação final de petróleo e seus derivados.

Para atenuar a problemática citada acima, causada pelos derramamentos de hidrocarbonetos no solo, ou mesmo para restaurar a qualidade dos solos e das águas subterrâneas, a indústria de petróleo investe largamente em tecnologias que possam tratar esses solos de forma sustentável e econômica. Santos et al. (2007), descreve que uma das técnicas que merece destaque para esse tratamento é a biorremediação a partir da atividade metabólica dos micro-organismos, uma vez que os processos biológicos quando comparados aos físico-químicos são mais seguros, menos onerosos, e menos agressivos ao meio ambiente.

A biorremediação baseia-se na capacidade de alguns organismos (microrganismos e/ou plantas) crescerem na presença de contaminantes, removendo essas substâncias devido à ação de seu metabolismo, ou mesmo acumulando tais compostos (SILVA, 2009). No tratamento biológico de solos contaminados por petróleo, os microrganismos, sendo as bactérias as mais estudadas, utilizam os hidrocarbonetos como fonte de carbono e energia alternativa para formação de biomassa (SANTOS et al., 2007).

Morais (2005) descreve que diversos sistemas de biorremediação podem ser utilizados com a finalidade de promover a degradação dos compostos de hidrocarbonetos, entre eles destaca-se a técnica de Biopilhas, que consiste em uma tecnologia de biorremediação onde os solos contaminados são dispostos em pilhas para o tratamento.

De acordo com Souza (2010), algumas metodologias complementares podem ser adotadas para acelerar a biorremediação de solos contaminados com resíduos orgânicos. Assim, a adição de nutrientes que estimulem o metabolismo de microrganismos endógenos, a adição de microrganismos degradadores, a adição de materiais estruturantes entre outras metodologias.

## **OBJETIVOS**

Esse projeto tem como finalidade desenvolver uma rota de tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos pela técnica de Biopilhas visando minimizar custos e impactos ambientais frente às técnicas usualmente empregadas para o tratamento desses solos contaminados.

Diante disso, o projeto teve como objetivo a elaboração de ensaios de biodegradação através de um planejamento do tipo fatorial, com intuito de avaliar a eficiência de biodegradação dos compostos de TPH para a aplicação da técnica de Biopilhas para o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos, onde os resultados obtidos foram modelados obtendo assim superfícies de respostas para a otimização do processo de biodegradação, alcançando desta maneira resultados significantes para a indústria de petróleo.

## **DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DE BIOPILHA**

O sistema de Biopilha consiste em uma técnica de tratamento biológico dos solos contaminados com hidrocarbonetos. O solo contaminado é disposto em pilhas ou células, cujo teor do contaminante presente é reduzido por biodegradação, promovido pelos microrganismos presentes no solo. O sistema de Biopilhas é uma tecnologia que vem sendo adotada com grande sucesso por ser uma alternativa menos onerosa e mais efetiva do que as técnicas convencionais usadas para reduzir a poluição gerada por poluentes orgânicos (MORAIS, 2005).

A estrutura física de uma Biopilha consiste basicamente na deposição do solo contaminado em formas de pilhas, onde a aeração é promovida por sistemas de aeração que podem ser através de tubulações internas (Biopilhas Estáticas) ou por revolvimento mecânico (Biopilhas Dinâmicas). A estrutura apresenta ainda um sistema de umidificação e uma base impermeável evitando a lixiviação dos contaminantes de hidrocarbonetos até as águas subterrâneas, conforme é apresentado na Figura 1.

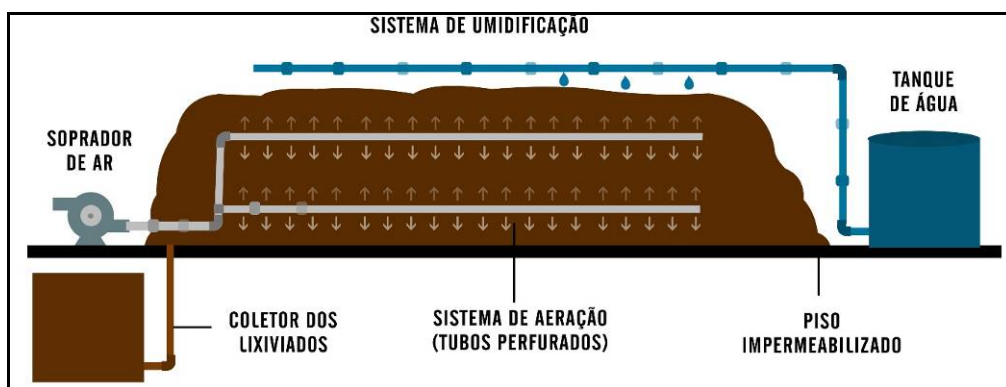


Figura 1 - Sistema de Biopilha

A degradação biológica de compostos orgânicos, como derivados de petróleo, pela técnica de Biopilhas, é efetivamente alcançada quando são estabelecidas condições ambientais favoráveis, tais como, concentração ideal de nutrientes e oxigênio, além de valores ótimos de umidade, pH e temperatura, o que dificilmente é encontrado em uma área recentemente contaminada (BISOGNIN, 2012).

Segundo Berger (2005), as técnicas de Biopilhas para o tratamento de solos contaminados são processos de múltiplas etapas. Antes da formação das pilhas e do tratamento biológico propriamente dito, o solo contaminado passa por etapas de pré-tratamento. Primeiramente, o solo contaminado é analisado quanto às suas características físico-químicas e, se for necessário, podem ser realizados testes de biodegradabilidade. Após a confirmação de tratabilidade, via processo biológico, o solo passa por uma etapa de segregação de materiais grosseiros indesejados e de homogeneização. Em seguida, é incorporado no solo nutrientes em forma de fertilizante comercial (NPK) e substratos (casca de árvore, serragem, fibras de coco, etc.) quando necessários, sendo essa etapa fundamental para a eficiência de biodegradação. Os nutrientes têm como o objetivo equilibrar o déficit de disponibilidade de nutrientes aos microrganismos. Já os substratos visam o melhoramento das características físico-químicas do solo.

Silva (2009) explica que a eficiência de uma técnica biológica para o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos, a adição de nutrientes, controle do teor de umidade (12 a 30%), faixa ideal de pH (6 a 8) e temperatura (20 a 40 °C) são fundamentais para a otimização da técnica, pois são dentro dessas faixas que a atividade microbiota é garantida.

## METODOLOGIA

Com a finalidade de se verificar a eficiência de biodegradação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo – TPH dos solos contaminados, para avaliar a aplicabilidade da técnica de Biopilha, foram confeccionados ensaios de biodegradação em escala laboratorial, ou seja, processadas e conformadas de modo a simular algumas condições de processo industrial. Dessa forma, a metodologia consistiu em três etapas:

- Coletas de Amostras;
- Planejamento Experimental;
- Elaboração dos Ensaios de Biodegradação.

## COLETA DE AMOSTRAS

O processo de biodegradação pela técnica de Biopilha ocorre pela degradação biológica das bactérias presentes no solo. Sendo assim, para o desenvolvimento do processo, foram coletados três tipos de solos em pontos distintos, localizados em Mossoró – RN. Esses solos foram denominados de “solos brancos”, ou seja, sem serem contaminados por hidrocarbonetos. Além disso, foi coletado ainda o solo contaminado por hidrocarbonetos, localizados em uma indústria de Petróleo no Rio Grande do Norte.

A técnica de Biopilha é um tratamento biológico de solos contaminados que consistem basicamente na adição de nutrientes e/ou matérias orgânicas que promovem as atividades biológicas presentes no solo capaz de

realizar a biodegradação dos resíduos oleosos. Com isso, para a incorporação de microrganismos e matéria orgânica para o aumento da biodegradação, foi utilizado o esgoto sanitário coletado na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), do campus de uma universidade localizada no município de Natal-RN.

#### PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para tal projeto foi realizado um planejamento experimental fatorial, baseado em fundamentos estatísticos, sendo o procedimento geral a formular hipóteses e verificá-las diretamente ou por suas consequências. Para as análises é preciso um conjunto de observações, e o planejamento de experimentos é então essencial para indicar o esquema sob o qual as hipóteses possam ser verificadas.

Segundo Rodrigues e Iemma (2005), o planejamento experimental, baseado nos fundamentos estatísticos, é sem dúvida alguma, uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento da formulação de produtos dentro das especificações desejadas ou simplesmente para avaliar os efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas.

Ainda segundo Rodrigues e Iemma (2005) para se atingir esses objetivos várias estratégias podem ser utilizadas. Dentre essas estratégias estão os experimentos fatoriais. Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores.

As variáveis do processo de biodegradação foram estabelecidas de acordo com levantamentos bibliográficos, e com os resultados preliminares obtidos das caracterizações das amostras. Onde as variáveis analisadas foram compostas por: concentração de hidrocarbonetos (% em massa) e a dosagem de esgoto (mL.kg<sup>-1</sup>).

Os níveis de referência foram baseados em valores de concentração de TPH em tratamentos de solo contaminados e borras oleosas encontrados na literatura. No entanto, por se tratar do próprio solo contaminado, o mesmo apresenta uma quantidade significativa de solo, podendo assim ser elevada a concentração. A Tabela 1 apresenta as variáveis e os níveis utilizados para elaboração do planejamento experimental.

Como os valores das variáveis foram fixadas, segundo Rodrigues e Iemma (2005) é desejável utilizar valores codificados para descrevê-los. Além de simplificar os cálculos, os valores codificados têm o apelo de coeficiente de um contraste ortogonal que serão essenciais na estimação dos parâmetros e na construção das superfícies de respostas, entre outros aspectos importantes.

**Tabela 1: Variáveis e Níveis do processo de biodegradação**

Variáveis	Níveis		
	-1,0 X % A mL.kg <sup>-1</sup>	0 Y % B mL kg <sup>-1</sup>	1,0 Z % C mL kg <sup>-1</sup>
Concentração de Hidrocarbonetos			
Dosagem de Esgoto Sanitário			

Para tal foi realizado um planejamento experimental fatorial do tipo 3<sup>2</sup> (três níveis e duas variáveis) para analisar a atividade de biodegradação em função da concentração de hidrocarbonetos e da dosagem de esgoto, sendo as duas variáveis com três níveis.

Foram coletados três tipos de solos “brancos” para serem utilizados no processo de biodegradação, então, a fim de se encontrar qual o tipo de solo que apresentaria uma melhor cinética de degradação, o planejamento experimental foi aplicado para os três tipos de solos. Sendo assim, obtém-se 9 experimentos por tipologia de solo. Por se tratar de três tipos de solos diferentes, totalizam-se 27 experimentos.

As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam o planejamento experimental para cada tipo de solo.

**Tabela 2: Planejamento experimental para o solo 01**

Experimentos	Conc. HC	D. Esgoto
01	-1	-1
02	-1	0
03	-1	1
04	0	-1
05	0	0
06	0	1
07	1	-1
08	1	0
09	1	1

**Tabela 3: Planejamento experimental para o solo 02**

Experimentos	Conc. HC	D. Esgoto
10	-1	-1
11	-1	0
12	-1	1
13	0	-1
14	0	0
15	0	1
16	1	-1
17	1	0
18	1	1

**Tabela 4: Planejamento experimental para o solo 03**

Experimentos	Conc. HC	D. Esgoto
19	-1	-1
20	-1	0
21	-1	1
22	0	-1
23	0	0
24	0	1
25	1	-1
26	1	0
27	1	1

## ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

Visando a simulação do processo de biodegradação em condições de escala industrial, foram realizados os ensaios de biodegradação em pequenos lotes, onde, o resíduo oleoso e o esgoto foram incorporados nos solos brancos de acordo com as concentrações apresentadas no planejamento experimental.

Os ensaios de biodegradação foram elaborados da seguinte maneira: homogeneização dos solos contaminados por hidrocarbonetos junto aos solos “brancos”, respectivo ao seu experimento, totalizando uma quantidade equivalente a 10 kg; adição da dosagem do esgoto; adição de 100 g de nutrientes em forma de fertilizante comercial NPK (20:10:20); homogeneização novamente e divisão dos experimentos em lotes. A Figura 2 apresenta as etapas ilustradas do processo de elaboração.





**Figura 2: Montagem dos experimentos**

Para cada experimento foi elaborado uma montagem de 10 lotes, conforme apresentado na Figura 3, onde foram monitorados em cinética de 42 dias. Os parâmetros monitorados nesses intervalos foram: hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH); hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs); nitrogênio, fósforo e potássio totais; pH e teor de umidade.



**Figura 3: Ensaio de biodegradação**

## RESULTADOS

### CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS “BRANCOS”

Os solos “brancos” utilizados foram divididos entre características arenosas a argilosas, para uma melhor análise dos resultados. Na Tabela 5 são apresentadas as características de cada um dos solos utilizados.

**Tabela 5: Características por tipo de solo**

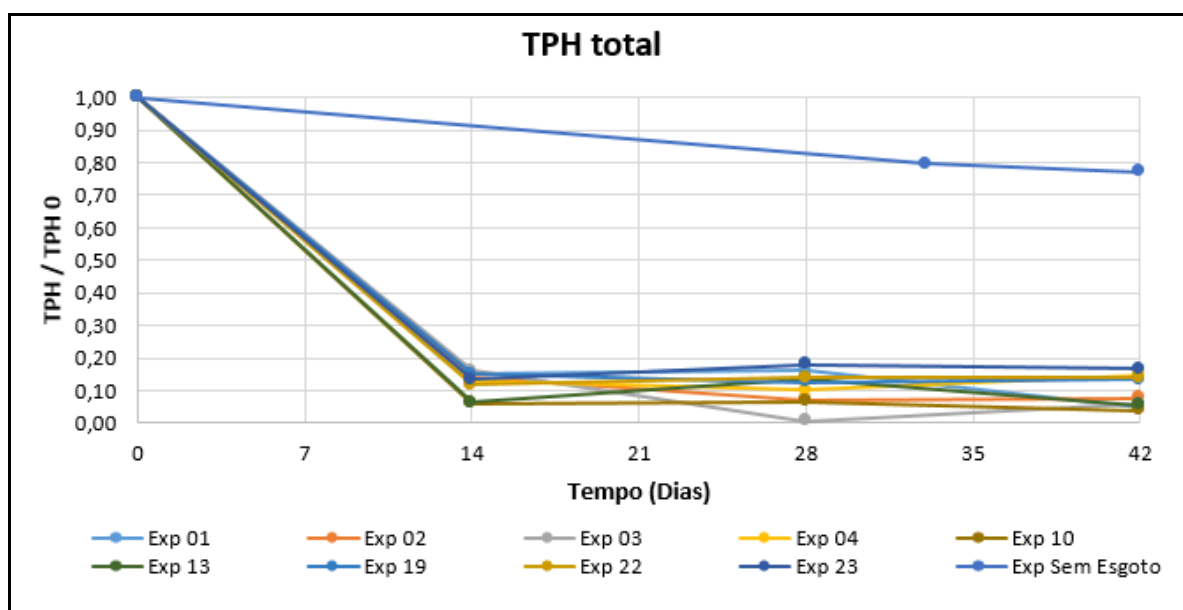
Solo	Porosidade	Absorção de água	Disponibilidade de substratos	Granulometria favorável a Aeração
01	+	+++	+++	+
02	++	++	++	++
03	+++	++	++	+++

(+) intensidade da variável

#### BIODEGRADAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS TOTAIS DO PETRÓLEO (TPH)

Para a avaliação do desempenho do processo de biodegradação, foram monitoradas as concentrações de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo – TPH em intervalos de 14 dias. Para essa avaliação foi elaborado um gráfico, onde os valores obtidos foram tabulados de forma em que pudesse manter uma relação entre o valor inicial e final de TPH, ou seja, os valores de HTP correspondente ao período de monitorações foram divididos pelo TPH inicial, facilitando a interpretação do desempenho de degradação entre os experimentos. Com intuito de comparar a eficiência do biodegradação pelo incremento de microrganismos através da inoculação do esgoto, é apresentado o resultado de decaimento do TPH, juntamente com os demais, de um experimento realizado em paralelo, onde o esgoto sanitário não foi introduzido.

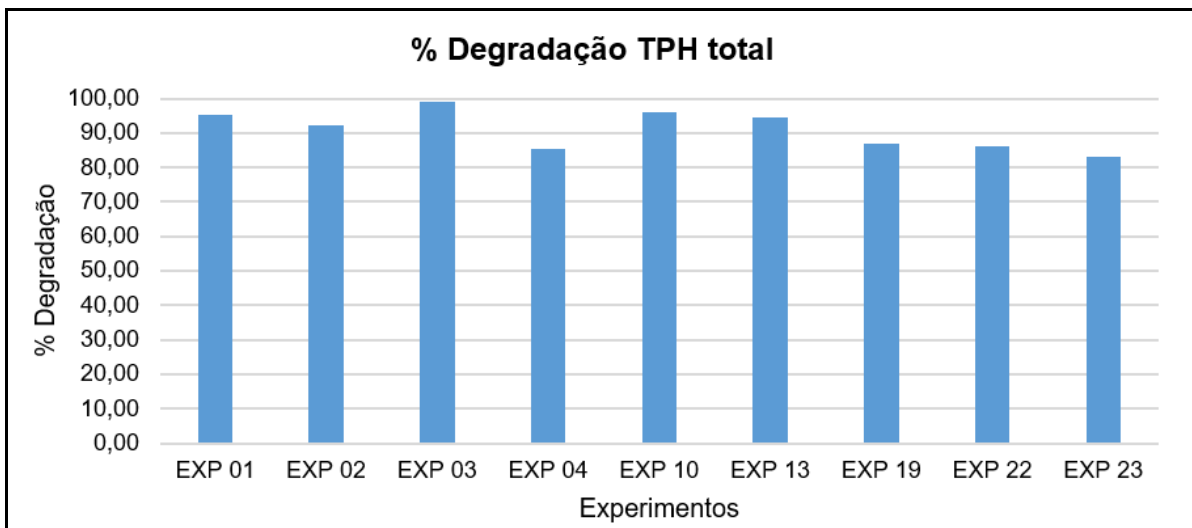
A Figura 4 apresenta o desempenho do processo de biodegradação em função do decaimento das concentrações de TPH, dos experimentos que apresentaram velocidades de decaimentos elevadas.



**Figura 4: Curvas de biodegradação do TPH**

Conforme a Figura 4, pode-se observar que todos os experimentos obtiveram decaimento nas concentrações de TPH. Os experimentos 1, 10 e 13 obtiveram melhores resultados, onde o 1 alcançou o valor de concentração abaixo do limite de detecção ( $5 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Observa-se ainda que o desempenho de degradação foi significativo em um período de 42 dias, porém tendo uma maior degradação nos 14 primeiros dias. Contudo, dentre o período de 14 a 42 dias alguns experimentos se estabilizaram.

A Figura 5 apresenta o percentual de degradação dos Hidrocarbonetos Totais do Petróleo – TPH.

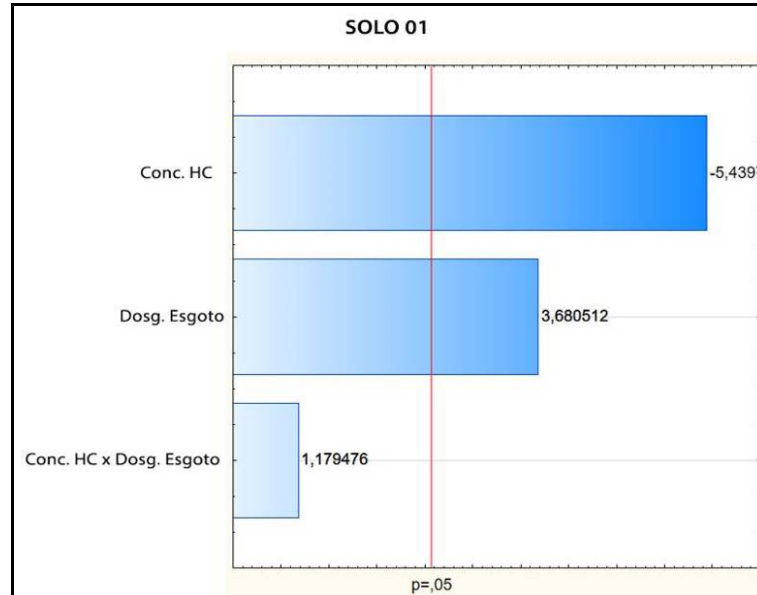


**Figura 5: Percentual de biodegradação das concentrações de TPH**

De acordo com a Figura 5, os experimentos que apresentaram maiores percentuais de degradação foram os experimentos 01 (88,95%), 02 (94%), 03 (99,27%), 04 (88,30%), 10 (93,27%), 13 (86,38%), 19 (87,38%), 22 (86%) e 23 (81,91%).

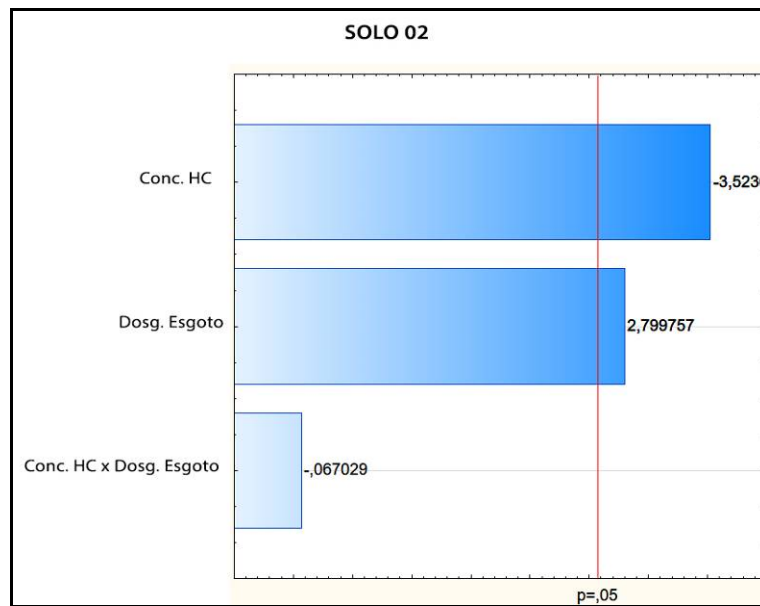
#### ANÁLISE ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS

Com base nos resultados obtidos com a análise estatística fatorial dos experimentos foi possível determinar os diagramas de Pareto, através do *Software Statistica 2010®*, onde são apresentados na Figura 6, 7 e 8.

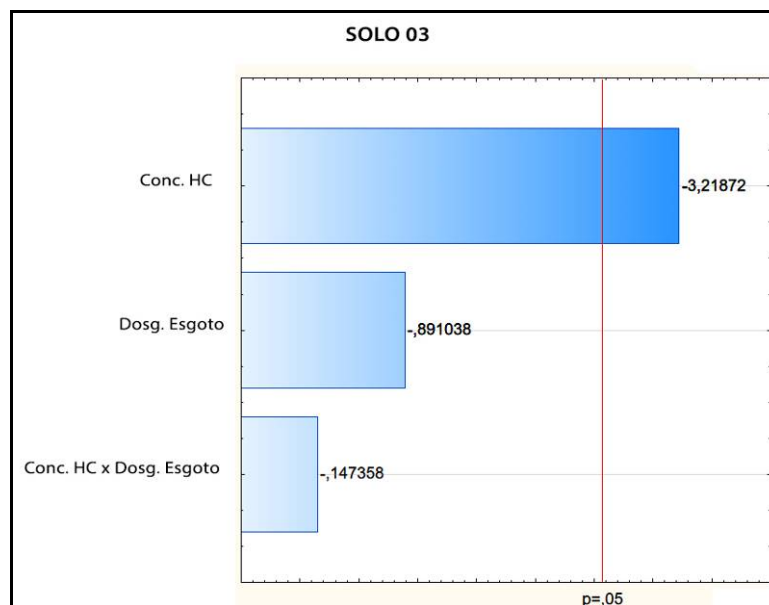


**Figura 6: Diagrama de Pareto solo 01**





**Figura 7: Diagrama de Pareto solo 02**



**Figura 8: Diagrama de Pareto solo 03**

Com base na Figura 6, observou-se uma forte dependência do solo 1 (argila) com a necessidade de aeração suplementar, por se tratar de um solo argiloso torna-o menos poroso, e a compensação se dá pelo incremento de bactérias viáveis contidas no esgoto, tornando dessa forma as duas variáveis significativas para o processo de biodegradação. Para o solo 2 (faixa de transição entre a argila e areia), o binômio entre a concentração de esgotos e resíduos é preponderante para a maximização das taxas de degradação. Por fim, o solo 3 (arenoso), pela elevada porosidade e alta disponibilidade de oxigênio tem-se a necessidade de excesso de substrato (hidrocarbonetos) no meio, para manter as bactérias viáveis. Isso explica as dependências estatísticas entre os fatores das variáveis analisadas.

De acordo com as superfícies de respostas obtidas, onde se podem extrair as melhores condições de reação, isto é, aquelas que maximizam a remoção de hidrocarbonetos dos solos contaminados. Para o solo 1 o efeito de biodegradação ocorre principalmente nas combinações do nível superior de concentração de solo contaminado com o nível inferior de dosagem de esgoto. Já para o solo 2 o efeito de biodegradação ocorre em função

apenas do nível superior da dosagem de esgoto. Por fim, para o solo 3 o efeito ocorre apenas em função do nível superior de concentração do solo contaminado.

## **CONCLUSÕES**

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que a técnica de Biopilhas para o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos é uma tecnologia eficientemente viável. Visto que, através da elevada taxa de decaimento das concentrações do TPH de todos os experimentos, pode-se concluir que a biodegradação foi efetiva. O percentual médio de biodegradação do TPH foi equivalente a 85,93% em um período de 42 dias.

A metodologia do planejamento experimental se mostrou uma ferramenta fundamental e eficaz para a otimização do processo. Além de estabelecer uma ordem ideal para a montagem dos ensaios, o planejamento experimental do tipo fatorial, foi capaz de fornecer respostas satisfatórias para a análise crítica dos resultados obtidos requeridos.

A elaboração dos ensaios de biodegradação foi essencial para a avaliação da técnica de Biopilha, pois através dos resultados obtidos, pode-se concluir que a técnica em escala industrial é capaz de atender as necessidades requeridas da indústria. No entanto, a cinética de biodegradação deve ser conhecida para o dimensionamento correto do sistema em escala industrial.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. BERGER, Thomas Michael. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo - Enfoque na aplicação do processo de TERRAFERM. 2005. 99 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
2. BISOGNIN, Ramiro Pereira. Análise do potencial microbiano de uma biopilha na biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos. Santa Cruz do Sul 2012. 2012. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.
3. MORAIS, Eduardo Beraldo de. Biodegradação de resíduos oleosos provenientes de refinaria de petróleo através do sistema de Biopilhas. 2005. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Microbiologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2005.
4. RODRIGUES, Maria Isabel; IEMMA, Antônio Francisco. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos. Campinas: Casa do Pão, 2005.
5. SANTOS, Renata M; RIZZO, Andréia C. L; SOBRAL, Luiz G.S. Remediação de solo contaminado por petróleo em Biopilhas – escala piloto. Campinas: Centro de tecnologia mineral CETEM, 2007.
6. SILVA, Leonardo Jordão da. Processo de Landfarming para Tratamento de Resíduos Oleosos. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
7. SOUZA, Tatiana da Silva. Análise da toxicidade e da mutagenicidade de solo de Landfarming, proveniente de refinaria de petróleo, antes e depois de processos que visam estimular a biodegradação de hidrocarbonetos. 2010. 245 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Biológicas, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2010.
8. WEBER, Bruna Daniela; SANTOS, Antenor Aguiar. Utilização da Biorremediação como ferramenta para o controle de degradação ambiental causada pelo petróleo e seus derivados. Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal, v. 10, n. 1, p.114-133, fev. 2013.