**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ENERGIA E AMBIENTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA AMBIENTAL**

CAMILA CAMOLESI GUIMARÃES

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO PARA A
REMEDIÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO**

**SÃO PAULO
2018**

CAMILA CAMOLESI GUIMARÃES

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO PARA A REMEDIAÇÃO DE
SOLO CONTAMINADO POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental do Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujiani Sígolo

Versão Corrigida

(versão original disponível na Biblioteca do Instituto de Energia e Ambiente e na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP)

SÃO PAULO
2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

FICHA CATALOGRÁFICA

Guimarães, Camila Camolesi.

Estudo da utilização de composto orgânico para a remediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo. / Camila Camolesi Guimarães; orientador: Joel Barbujani Sígolo. – São Paulo, 2018. 132 f.: il.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental – Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo.

1. Poluição do solo. 2. Hidrocarbonetos. 3. Biorremediação. 4. Composto (Adubo). 5. Sustentabilidade. I. Título.

Elaborado por Maria Penha da Silva Oliveira CRB-8/6961

Nome: GUIMARÃES, Camila Camolesi

Título: Estudo da utilização de composto orgânico para a remediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental do Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência Ambiental.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Katia, e ao meu pai, Marcos, por serem meus exemplos de amor, paciência, perseverança e fé.

Dedico também à minha avó Licinha (*in memoriam*), que, apesar de todas as dificuldades, manteve a esperança, a bondade e a doçura, tendo sido a melhor avó que eu poderia desejar.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pelo seu amor e por todas as suas bênçãos. Por ter me ajudado e me dado força, saúde e paz em todos os momentos, me sustentando nas dificuldades e me proporcionando mais esta vitória. Sem Ele, nada disso seria possível.

Aos meus pais, por terem me apoiado, aconselhado e encorajado incessantemente, me mostrando os bons caminhos e me ajudando a caminhar por eles. Amo muito vocês, obrigada por tudo.

Às minhas irmãs, Thais e Ligia, e ao meu irmão Vitor, por terem sempre acreditado que tudo daria certo, mais do que eu mesma. A toda minha família, em especial à minha avó Sezinha, meu avô Esdras e meu tio Chelo. Vocês estão no meu coração.

Às minhas amigas, Jeniffer e Ana, por, mesmo estando longe, se mostrarem sempre presentes.

Ao professor Joel Sígolo, pela orientação e liberdade concedida na condução do trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas e à Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pela oportunidade e provisão dos recursos necessários para a realização desta dissertação.

A todos (as) os (as) colegas do LRAC, pelas conversas, almoços, risadas e por tornarem meus dias de trabalho mais agradáveis.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Ao Oderlei, Reginaldo e Fábio e a toda a equipe do EGEO, pelo grande apoio e por tornarem minhas idas ao laboratório muito mais divertidas.

Em especial, ao Alexandre, por todo o apoio nas diversas etapas desta dissertação, desde o planejamento e montagem dos experimentos até as análises estatísticas, interpretação dos dados e revisão do texto. Obrigada por se mostrar sempre pronto a me ensinar aquilo que eu não sabia e me ajudar em todas as vezes que precisei.

Ao José Guilherme, pela participação essencial nos ensaios microbiológicos e físicos, estando sempre disposto a me ajudar mesmo que, por muitas vezes, as atividades fugissem de sua área de atuação. Sua passagem pelo IPT foi de grande valia para a realização deste trabalho.

Ao LBI, nas pessoas da Patrícia e do Antônio, por abrirem as portas do laboratório e nos orientarem na realização dos ensaios microbiológicos. Ao LCL, na pessoa do Marcelo, pelos ensaios de carbono e nitrogênio.

Ao Antônio Storel e à Eugênia Costa, da Central de Compostagem da Subprefeitura da Lapa, pela cessão do composto utilizado neste trabalho e por compartilharem comigo suas experiências e o entusiasmo pelo processo de compostagem. Também, à Lucia Salles, por meio da qual dei meus primeiros passos e aprendi muito sobre o tema.

Muito obrigada a todos (as). Sem vocês, este trabalho não teria sido possível.

RESUMO

GUIMARÃES, Camila Camolesi. **Estudo da utilização de composto orgânico para a remediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo.** 2018. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental – Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

O Estado de São Paulo apresenta, atualmente, mais de 5.900 áreas contaminadas cadastradas, as quais foram ou devem ser submetidas a um processo de remediação. Os principais contaminantes identificados são os combustíveis automotivos, com destaque para os hidrocarbonetos derivados de petróleo. Dentre as técnicas de remediação existentes, e considerando-se a necessidade de inclusão dos princípios da sustentabilidade aos processos de remediação, destaca-se a estratégia de adição de composto orgânico ao solo contaminado. O composto apresenta grande potencial de biorremediação, pois é capaz de sustentar e promover o crescimento de diversas populações de microrganismos com habilidade de degradar uma série de contaminantes. Nota-se, no Brasil, grande potencial de utilização de composto para a remediação, tanto pelas características climáticas e físico-químicas dos solos quanto pela quantidade de resíduos orgânicos gerados no país. Dessa forma, a presente dissertação tem por objetivo estudar a aplicação de composto orgânico na remediação de solo contaminado por hidrocarbonetos derivados de petróleo, em escala laboratorial. Foi realizada a contaminação artificial de um solo argiloso com óleo diesel e uma mistura de óleo BPF, diesel e querosene, em duas concentrações (10 g/kg e 100 g/kg) e adicionado composto orgânico em duas proporções (1:0,1 e 1:0,5). Os resultados indicaram maiores reduções das concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo ao final do experimento para os tratamentos realizados com óleo diesel, da ordem de 60 % a quase 90 % no período de 91 dias. A presença do composto contribuiu para o aumento dos teores de matéria orgânica, sólidos voláteis, pH e condutividade elétrica dos tratamentos, além da melhoria da estrutura do solo e maior desenvolvimento de populações de microrganismos. Dessa forma, o composto atuou como fonte de energia para os microrganismos autóctones de solo e como fonte de novos microrganismos metabolicamente ativos, contribuindo para o aumento das taxas de biodegradação. Os resultados do presente trabalho indicam que a adição de composto se mostra eficaz na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo, promovendo a melhoria das condições físicas, químicas e biológicas do solo e apresentando-se como uma técnica sustentável, com impactos positivos dos pontos de vista ambiental, social e econômico.

Palavras-chave: Poluição do solo. Hidrocarbonetos. Remediação sustentável. Biorremediação. Composto (adubo).

ABSTRACT

GUIMARÃES, Camila Camolesi. **Study of the use of compost for the remediation of a petroleum hydrocarbons contaminated soil**. 2018. 132 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

The State of São Paulo currently has more than 5,900 registered contaminated sites, which were or have to be submitted to a remediation process. The main contaminants identified are automotive fuels, with emphasis on petroleum-derived hydrocarbons. Among the existent remediation techniques, and considering the need to include sustainability principles to remediation processes, the strategy of adding organic compost to the contaminated soil stands out. The compost presents a great bioremediation potential as it is capable of sustaining and promoting the growth of diverse microorganisms populations, with potential to degrade a series of contaminants. In Brazil, there are great opportunities for the use of compost for the remediation of contaminated soils, both due to the climatic and physical-chemical characteristics of the soils and the amount of organic waste generated in the country. Thus, the present research aims to study the application of compost in the remediation of a hydrocarbon contaminated soil, in laboratory scale. It was performed the artificial contamination of a clay soil with diesel oil and a mixture of bunker oil, diesel and kerosene in two concentrations (10 g/kg and 100 g/kg) and the compost was added in two proportions (1:0.1 and 1:0.5). The results showed greater reductions in the concentrations of total petroleum hydrocarbons at the end of the experiment for treatments with diesel oil, ranging from 60% to almost 90% in a period of 91 days. The presence of compost contributed to an increase in the contents of organic matter and volatile solids, as well as in the values of pH and electrical conductivity. It was also observed an improvement of the soil structure and a greater development of microbial populations. Thus, the compost acted as an energy source for autochthonous soil microorganisms and as a source of new metabolically active organisms, contributing to the increase of biodegradation rates. The results of the present work indicate that the addition of compost is effective in the remediation of petroleum hydrocarbons contamination, promoting the improvement of the soil physical, chemical and biological conditions and being a sustainable technique with positive impacts from the environmental, social and economic points of view.

Keywords: Soil contamination. Hydrocarbons. Sustainable remediation. Bioremediation. Compost.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Custos totais de projetos para diferentes opções de remediação	18
Tabela 2 – Contaminantes que sofrem degradação na presença de composto ou durante o processo de compostagem	19
Tabela 3 – Principais temas abordados na construção do referencial teórico	21
Tabela 4 – Ensaio realizado para caracterização física, química e microbiológica do solo	24
Tabela 5 – Ensaio realizado para caracterização do óleo	25
Tabela 6 – Metodologias utilizadas para a realização dos ensaios de caracterização física e microbiológica do composto	29
Tabela 7 – Principais referências utilizadas para construção do procedimento metodológico	31
Tabela 8 – Níveis dos fatores utilizados na construção dos experimentos	33
Tabela 9 – Composição dos tratamentos e controles	34
Tabela 10 – Parâmetros analisados para monitoramento dos experimentos	35
Tabela 11 – Classificação das dimensões de partículas do solo	41
Tabela 12 – Conteúdos médios de matéria orgânica em diferentes solos brasileiros	43
Tabela 13 – Componentes da matéria orgânica no solo	44
Tabela 14 – Principais propriedades da matéria orgânica e seus efeitos no solo	44
Tabela 15 – CTC de argilominerais e das substâncias húmicas	46
Tabela 16 – Principais grupos estruturais de hidrocarbonetos	47
Tabela 17 – Principais efeitos à saúde relacionados às frações componentes dos TPH	51
Tabela 18 – Distribuição dos hidrocarbonetos em subsuperfície	52
Tabela 19 – Principais gêneros de bactérias e fungos degradadores de hidrocarbonetos no solo	57
Tabela 20 – Grupos de hidrocarbonetos sujeitos à biodegradação	58
Tabela 21 – Principais iniciativas de aplicação da sustentabilidade na gestão de áreas contaminadas	60
Tabela 22 – Categorias de indicadores para avaliação da sustentabilidade de alternativas de remediação	62
Tabela 23 – Populações microbianas em diferentes tipos de solo e em composto maturo de resíduos de poda	65
Tabela 24 – Resultados da caracterização do solo utilizado nos experimentos	72
Tabela 25 – Características físico-químicas e toxicológicas do diesel S-10 (O1)	73
Tabela 26 – Caracterização físico-química da mistura de óleo BPF, óleo diesel e querosene (O2)	74
Tabela 27 – Resultados da caracterização do composto realizada pela ISWA	75
Tabela 28 – Resultados da caracterização física do composto	76
Tabela 29 – Caracterização inicial dos tratamentos (T0)	77
Tabela 30 – Concentrações de TPH obtidas ao longo do experimento	78
Tabela 31 – Concentrações iniciais e finais e redução de TPH total nos tratamentos no período experimental	81
Tabela 32 – Taxas de biodegradação obtidas para os diferentes tratamentos após 29, 63 e 91 dias de experimento	84
Tabela 33 – Teores de carbono obtidos ao longo do experimento	86

Tabela 34 - Teores de nitrogênio obtidos ao longo do experimento	89
Tabela 35 – Relação C/N obtida ao longo do experimento	91
Tabela 36 – Teores de matéria orgânica obtidos ao longo do experimento	93
Tabela 37 - Teores de sólidos voláteis obtidos ao longo do experimento	96
Tabela 38 – Valores de pH obtidos ao longo do experimento.....	98
Tabela 39 – Valores de condutividade elétrica obtidos ao longo do experimento	100
Tabela 40 – Populações de microrganismos (bolores e leveduras) obtidas ao longo do experimento	103
Tabela 41 - Populações de microrganismos (bactérias) obtidas ao longo dos experimentos.	107
Tabela 42 – Resultado da análise de componentes principais para os tratamentos e controles realizados com O1 durante o período total de experimento	112
Tabela 43 – Resultado da análise de componentes principais para os tratamentos e controles realizados com O2 durante o período total de experimento	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Técnicas de remediação declaradas no Cadastro de Áreas Contaminadas da CETESB (CETESB, 2013).....	17
Figura 2 – Organograma das atividades desenvolvidas durante a etapa de experimentos em escala laboratorial	23
Figura 3 - Aspecto geral da pilha de solo	23
Figura 4 - Aspecto do talude natural	23
Figura 5 - Manta geotêxtil utilizada para coleta do óleo	25
Figura 6 - Óleo coletado no furo de sondagem	25
Figura 7 – Projeto de construção da Central de Compostagem (ISWA, 2016).....	27
Figura 8 - Aspecto das leiras no pátio de compostagem	27
Figura 9 - Leira estática com aeração passiva	27
Figura 10 – Fluxo de massa no período de operação de cada leira de compostagem (ISWA, 2016).....	28
Figura 11 - Reviramento da leira	29
Figura 12 - Área de maturação	29
Figura 13 – Combinação dos níveis dos fatores utilizados na construção dos experimentos ..	33
Figura 14 - Montagem dos experimentos no laboratório	34
Figura 15 - Montagem dos experimentos no laboratório	34
Figura 16 – Composição ideal de um solo (KIEHL, 1979).....	40
Figura 17 – Sequência de refino de petróleo e produtos obtidos (adaptado de Cole, 1994)	49
Figura 18 – Interações e processos envolvidos na atenuação de contaminantes no solo (YONG e MULLIGAN, 2004).....	53
Figura 19 – Mecanismos de interação entre os poluentes orgânicos e as partículas de argila (adaptado de YONG e MULLIGAN, 2004).....	55
Figura 20 – Fases de evolução e maturação da indústria de remediação (adaptado de Ellis e Hadley, 2009)	61
Figura 21 – Destinação final dos RSU em 2016 (SNIS, 2018)	67
Figura 22 – Degradação de hidrocarbonetos de petróleo em solo com adição de composto (Stegmann, 1991 apud USEPA, 1998)	69
Figura 23 – Concentrações de TPH obtidas para os tratamentos realizados com O1	78
Figura 24 - Concentrações de TPH obtidas para os tratamentos realizados com O2	79
Figura 25 - Concentrações de TPH obtidas para os controles dos tratamentos realizados com O1 e O2.....	79
Figura 26 – Porcentagem de redução na concentração de TPH total obtida em cada tratamento	81
Figura 27 – Teores de carbono obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1 ...	86
Figura 28 - Teores de carbono obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2....	87
Figura 29 - Teores de nitrogênio obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1	89
Figura 30 - Teores de nitrogênio obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2	90
Figura 31 – Relações C/N obtidas para os tratamentos realizados com O1	91
Figura 32 - Relações C/N obtidas para os tratamentos realizados com O2.....	91
Figura 33 – Relações C/N obtidas para os controles realizados com O1 e O2	92

Figura 34 – Teores de matéria orgânica obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1	94
Figura 35 - Teores de matéria orgânica obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2	94
Figura 36 - Teores de sólidos voláteis obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1	96
Figura 37 - Teores de sólidos voláteis obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2	97
Figura 38 – Valores de pH obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1	98
Figura 39 - Valores de pH obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2	99
Figura 40 – Valores de condutividade elétrica obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1	101
Figura 41 - Valores de condutividade elétrica obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2	101
Figura 42 – Populações de microrganismos (bolores e leveduras) nos tratamentos realizados com O1	103
Figura 43 - Populações de microrganismos (bolores e leveduras) nos tratamentos realizados com O2	104
Figura 44 - Populações de microrganismos (bolores e leveduras) nos controles realizados com O1 e O2.....	104
Figura 45 - Populações de microrganismos (bactérias) nos tratamentos realizados com O1.	108
Figura 46 - Populações de microrganismos (bactérias) nos tratamentos realizados com O2.	108
Figura 47 - Populações de microrganismos (bactérias) nos controles realizados com O1 e O2	108
Figura 48 – Variação das médias de temperatura ambiente e umidade relativa do ar no período do experimento	116

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AMLURB	Autoridade Municipal de Limpeza Urbana
ANSI	American National Standard Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BMP	Best Management Practices
BPF	Baixo Ponto de Fluidez
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno
C1	Concentração 1 (10 g/kg)
C2	Concentração 2 (100 g/kg)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CL:AIRE	Contaminated Land: Applications in Real Environments
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRO	Diesel Range Organics
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FOC	Fração de Carbono Orgânico
GRO	Gasoline Range Organics
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISWA	International Solid Waste Association
ITRC	Interstate Technology & Regulatory Council
LBI	Laboratório de Biotecnologia Industrial
LCL	Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquids
LPP	Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas
LRAC	Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MO	Matéria Orgânica
NICOLE	Network for Industrially Contaminated Land in Europe
O1	Óleo 1 (diesel)
O2	Óleo 2 (mistura de óleo BPF, diesel e querosene)
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
ORO	Oil Range Organics
P1	Proporção 1 (100 g/kg)
P2	Proporção 2 (500 g/kg)
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PDA	Potato Dextrose Agar
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SURF	Sustainable Remediation Forum
TPH	Total Petroleum Hydrocarbons
TSA	Trypticase Soy Agar
UFC	Unidades Formadoras de Colônia
USDA	United States Department of Agriculture
USEPA	United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	20
3. METODOLOGIA	21
3.1. Levantamento bibliográfico	21
3.2. Realização de experimentos em escala laboratorial.....	22
3.2.1. Coleta e caracterização do solo	23
3.2.2. Coleta e caracterização do óleo	24
3.2.3. Coleta e caracterização do composto.....	26
3.2.4. Montagem dos experimentos.....	30
3.2.5. Monitoramento dos experimentos	35
3.3. Análise e interpretação dos dados.....	37
4. REFERENCIAL TEÓRICO	39
4.1. Características dos solos	39
4.2. A matéria orgânica no solo	43
4.2.1. Definições, composição e processos de formação.....	43
4.2.2. Efeitos da matéria orgânica sobre as propriedades do solo	44
4.3. Contaminação do solo por hidrocarbonetos de petróleo.....	47
4.4. Interações entre o solo, a matéria orgânica e os microrganismos na degradação de hidrocarbonetos de petróleo.....	52
4.5. Remediação verde, remediação sustentável e biorremediação	60
4.5.1. Remediação verde e sustentável	61
4.5.2. Biorremediação e oportunidades de utilização do composto	63
4.5.2.1. Cenário no Brasil para os RSU	66
4.5.3. Remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos com composto orgânico	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1. Caracterização do solo controle	72
5.2. Caracterização dos óleos a serem utilizados nos experimentos.....	73
5.3. Caracterização do composto	75
5.4. Resultados dos experimentos.....	77
5.4.1. Concentração de TPH.....	77
5.4.2. Teores de carbono e nitrogênio	85

5.4.3.	Teores de matéria orgânica e sólidos voláteis	93
5.4.4.	pH e condutividade elétrica	98
5.4.5.	Contagem de microrganismos	102
5.4.6.	Análise integrada das variáveis estudadas	111
5.4.7.	Incertezas experimentais.....	115
5.4.8.	Oportunidades para utilização de composto na remediação de solos contaminados no Brasil	116
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	119
7.	CONCLUSÕES.....	123
	REFERÊNCIAS	125

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), a questão da contaminação dos solos e águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas últimas décadas, principalmente nos Estados Unidos e Europa. No Brasil, tal problema começou a ser abordado em meados da década de 1970, com a promulgação do Decreto-Lei nº 1.413 de 14 de agosto de 1975 (BRASIL, 1975) e Lei nº 997 de 31 de maio de 1976 (SÃO PAULO, 1976), que dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais.

Os solos foram considerados, por muito tempo, receptores ilimitados de substâncias nocivas, sendo que o conceito de proteção dos mesmos foi o último a ser abordado nas políticas ambientais dos países desenvolvidos. A partir da década de 70, foi comprovado que suas capacidades de autodepuração e poder tampão haviam sido superestimadas, sendo direcionada maior atenção à sua proteção (CETESB, 2001).

O solo é o principal receptor da contaminação proveniente de atividades industriais, agrícolas, de disposição de resíduos e de abastecimento e armazenamento de substâncias perigosas. De acordo com Sánchez (1998 apud CETESB, 2001), a contaminação do solo pode gerar uma série de problemas, como riscos à segurança das pessoas e propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades.

Segundo a Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas da CETESB (2017), o Estado de São Paulo apresenta atualmente um total de 5.942 áreas contaminadas cadastradas, sendo 2.147 no município de São Paulo. A maior parte dessas áreas é representada por postos de gasolina (72 %), seguidos por indústrias (18,6 %), tendo como principais contaminantes os combustíveis automotivos, com destaque para os hidrocarbonetos derivados de petróleo.

Os vários elementos químicos presentes no petróleo e em seus derivados são denominados Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (*Total Petroleum Hydrocarbons* – TPH). Alguns elementos químicos encontrados nos TPH são hexanos, benzeno, tolueno, xilenos, naftaleno e fluoreno, bem como outros componentes da gasolina e dos produtos de petróleo. Os TPH podem afetar o sistema nervoso central e alguns de seus compostos podem causar efeitos adversos no sangue, sistema imunológico, pulmão, pele e olhos, sendo ainda carcinogênicos para os seres humanos (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 1999).

Com o objetivo de garantir o uso sustentável do solo, protegendo-o de contaminações e prevenindo alterações em suas características e funções, foi promulgada a Lei nº 13.577 de 08 de julho de 2009 (SÃO PAULO, 2009). Essa lei determina que, para uma determinada área suspeita de contaminação, quando ultrapassados os valores definidos para risco aceitável à vida, à saúde humana e ao meio ambiente, a área será classificada como contaminada, devendo ser promovida sua remediação.

Existem, atualmente, diversas técnicas de remediação, porém, de acordo com Cunha (2014), a técnica de bombeamento e tratamento de águas subterrâneas ainda é a mais utilizada (**Figura 1**), embora sua ineficiência para o objetivo proposto tenha sido relatada pelo *National Research Council* dos Estados Unidos, na década de 1990.

Figura 1 – Técnicas de remediação declaradas no Cadastro de Áreas Contaminadas da CETESB (CETESB, 2013)

De acordo com Moraes e Maximiano (2014), historicamente, as tecnologias de remediação estiveram associadas à contenção, escavação e tratamento *off-site* do material contaminado. A partir da segunda metade da década de 90, as tecnologias de remediação *in situ*, como biorremediação, fitorremediação, *soil vapor extraction*, *air sparging*, extração multifásica, dessorção térmica e oxidação e redução química, começaram a ser cada vez mais utilizadas no Brasil. Além disso, recentemente, tem-se percebido a necessidade de que a remediação seja conduzida de forma ambiental, econômica e socialmente sustentável (HOLLAND, 2011).

De acordo com Mudhoo e Mohee (2012), a biorremediação tem sido cada vez mais reconhecida como uma técnica sustentável alternativa aos métodos convencionais de remediação de áreas contaminadas. Os métodos, classificados como *in situ* e *ex situ*, são aceitos como ambiental e economicamente viáveis para a descontaminação de ambientes poluídos. A utilização dessas técnicas começou a crescer a partir da década de 1960 nos Estados Unidos, focada na degradação de hidrocarbonetos de petróleo (LEO et al. 2014).

De acordo com Andrade et al. (2010), em países desenvolvidos, como Estados Unidos, Canadá e vários países da Europa, a biorremediação vem sendo empregada amplamente no tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo, enquanto no Brasil existem poucos casos práticos, embora exista potencial real de expansão. Os autores destacam que fatores ambientais, como temperatura, teor de umidade e oxigênio e a disponibilidade de nutrientes nos solos brasileiros são bastante adequados para o emprego dessa técnica.

Uma das técnicas de biorremediação existentes é a compostagem de solos contaminados. Segundo Chen et al. (2015), a compostagem, definida pelo processo de estabilização de resíduos sólidos orgânicos por meio da degradação de seus componentes por comunidades microbianas, tem sido adotada como uma das tecnologias de biorremediação de solos com maior custo-benefício. Sua aplicação para a remediação de solos contaminados tem crescido, devido ao fato de que outras tecnologias físicas ou químicas de remediação têm se mostrado ineficientes ou muito caras (**Tabela 1**).

Tabela 1 – Custos totais de projetos para diferentes opções de remediação

Tecnologia de remediação	Custos totais dos projetos (em dólares americanos)
Extração a vácuo	\$2,5 milhões
Baseada em composto	\$3,6 milhões
Solidificação	\$7,3 milhões
Dessorção térmica	\$11,4 milhões
Destinação a aterros off-site	\$10,8 milhões
Incineração on-site	\$18,9 milhões

Fonte: USEPA, 1998

As estratégias de compostagem para biorremediação de solos são diversas, incluindo a compostagem direta, a bioaugmentação, a incorporação de agentes espessantes, a aplicação de surfactantes e a adição de composto orgânico ao solo. A adição de beneficiadores orgânicos, como o composto, pode facilitar a degradação de contaminantes orgânicos, pois atua como

uma fonte de suplementação de nutrientes e carbono no solo contaminado, favorecendo a ação dos microrganismos (Namkoong et al. 2002).

De acordo com Semple et al. (2001), o composto apresenta grande potencial de biorremediação, pois é capaz de sustentar e promover o crescimento de diversas populações de microrganismos com potencial de degradar uma série de contaminantes (**Tabela 2**). O composto atua como condicionador do solo e fonte de nutrientes, melhorando seu pH, umidade e estrutura, o que favorece o ambiente do solo contaminado para a ação de bactérias endógenas ou introduzidas. Porém, até o momento, a utilização de composto não tem sido amplamente aplicada como um método de remediação.

Tabela 2 – Contaminantes que sofrem degradação na presença de composto ou durante o processo de compostagem

Classe geral do contaminante	Exemplos
Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH)	Gasolina, óleo diesel, combustível de aeronaves, óleos e graxas
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH)	Preservativos de madeira, resíduos de gaseificação do carvão, resíduos de refinarias
Pesticidas	Inseticidas e herbicidas
Explosivos	TNT, RDX, nitrocelulose

Fonte: USEPA, 1998

Nota-se, no Brasil, grande potencial de utilização de composto para a remediação de solos contaminados, tanto pelas características climáticas e físico-químicas dos solos quanto pela quantidade de resíduos orgânicos gerados no país. De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2016), a geração total de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil em 2016 foi de 78,2 milhões de toneladas, sendo que aproximadamente 51% destas são representados por resíduos orgânicos, perfazendo um total de 39,8 milhões de toneladas por ano.

Atualmente, a maior parte desses resíduos orgânicos não recebe tratamento e é encaminhada à disposição final, a qual, se inadequada, pode acarretar a contaminação dos solos, águas superficiais e subterrâneas. Além disso, durante o processo de decomposição é gerado o gás metano, cujo potencial de aquecimento global é quase trinta vezes maior que o do dióxido de carbono.

Dessa forma, a adição de composto orgânico ao solo, além de ser uma tecnologia pouco estudada no Brasil e com potencial para remediação de solos tropicais, contribui para uma destinação ambientalmente adequada da grande quantidade de resíduos orgânicos gerados no país.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral da presente dissertação é estudar a utilização de composto orgânico para a remediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo, em escala laboratorial.

Os objetivos específicos são:

- Estudar a interação entre o composto e o poluente no solo;
- Avaliar a influência de variáveis físico-químicas sobre a interação solo-composto-poluente;
- Comparar a eficiência de adição de composto em diferentes proporções;
- Avaliar o comportamento do contaminante a partir da adição de composto no solo.

3. METODOLOGIA

Os métodos de investigação empregados nessa dissertação, de modo resumido, foram:

- Levantamento bibliográfico para construção do referencial teórico;
- Realização de experimentos em escala laboratorial;
- Análise, interpretação e discussão dos resultados obtidos.

A seguir, são detalhadas cada uma das etapas descritas acima.

3.1. Levantamento bibliográfico

Os principais temas e tópicos abordados na construção do referencial teórico e as referências utilizadas são apresentados na **Tabela 3**. Para tal, foram utilizados livros nacionais e internacionais; artigos de periódicos buscados nas principais bases de dados nacionais e internacionais (*Scopus*, *Science Direct*, *Web of Science* e *Scielo*); e relatórios produzidos por órgãos públicos e privados do Brasil, como CETESB e Petrobras; dos Estados Unidos, como *United States Environmental Protection Agency* (USEPA); do Reino Unido, como *Contaminated Land: Applications in Real Environments* (CL:AIRE).

Tabela 3 – Principais temas abordados na construção do referencial teórico

Tema	Principais tópicos	Referências
Características dos solos	- Processo de formação; - Estrutura; - Principais propriedades físico-químicas de interesse para os estudos de contaminação.	Toledo et al. (2003), Boulding e Ginn (2004), Hypolito et al. (2011), Weiner (2000), Zaroni e Santos (2016), Kiehl (1979), IBGE (2007), Lal e Shukla (2004).
Matéria orgânica no solo	- Definição; - Composição; - Processos de formação; - Efeitos sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.	Stevenson (1994), Grisi et al. (1998), Kiehl (1979), Tan (2014), Braida et al. (2011).
Contaminação do solo por hidrocarbonetos de petróleo	- Definição; - Propriedades dos hidrocarbonetos; - Mobilidade no solo; - Riscos ambientais e à saúde humana; - Estatísticas de contaminação do solo no Estado de São Paulo; - Legislação relacionada.	Cole (1994), Fingas (2000), CL:AIRE (2014), ATSDR (1999), CETESB (2015), CETESB (2013).
Interações entre o solo, a matéria orgânica e os microrganismos na degradação de hidrocarbonetos de petróleo	- Mecanismos de interação entre os poluentes orgânicos e o solo; - Efeitos da presença de matéria orgânica e dos microrganismos na degradação de contaminantes.	Wong et al. (1997), Cole (1994), Yong e Mulligan (2004), Alexander (1999), Stevenson (1994), Senesi (1998), Englert et al. (1992), Wiedemeier et al.

Tema	Principais tópicos	Referências
		(2007), Riser-Roberts (1998), Horvath (1972), El Mahdi e Aziz (2017).
Remediação verde, remediação sustentável e biorremediação	<ul style="list-style-type: none"> - Conceituação e surgimento da remediação verde e sustentável; - Principais iniciativas relacionadas ao assunto; - Definição de biorremediação e principais técnicas; - Questão da geração de resíduos orgânicos no Brasil; - Importância da compostagem; - Oportunidades de utilização do composto; - Estudos já realizados sobre a utilização de composto na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos. 	Holland (2011), ITRC (2011), Vegter et al. (2002), Rizzo et al. (2016), SURF (2017), NICOLE (2015), Common Forum (2017), CL:AIRE (2017), Nathanail (s.d.), Ellis e Hadley (2009), USEPA (2008), Bardos (2014), Hadley e Harclerode (2015), CL:AIRE (2010).

A partir das buscas nas bases de dados nacionais e internacionais, foram selecionados como artigos relevantes aqueles que tratam da utilização de composto proveniente de RSU para a remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. Destaca-se que não foram encontrados trabalhos publicados no Brasil sobre o referido tema.

3.2. Realização de experimentos em escala laboratorial

Foram realizados experimentos em escala laboratorial para avaliar a degradação de hidrocarbonetos em solo argiloso a partir da adição de composto orgânico. Para isso, foram realizadas as seguintes atividades: coleta e caracterização do solo a ser utilizado; obtenção e caracterização do óleo; coleta e caracterização do composto orgânico; seleção de metodologia e montagem dos experimentos; e monitoramento dos experimentos. As atividades realizadas nesta etapa são apresentadas na **Figura 2** e serão detalhadas nos itens seguintes.

Figura 2 – Organograma das atividades desenvolvidas durante a etapa de experimentos em escala laboratorial

3.2.1. Coleta e caracterização do solo

A coleta do solo argiloso para a montagem dos experimentos foi realizada em uma pilha (Figura 3) obtida a partir da retirada da camada superficial (aproximadamente 30 cm) de um talude natural de solo (Figura 4) localizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), município de São Paulo (SP). O local foi escolhido em função da probabilidade de estar isento de contaminações por hidrocarbonetos de petróleo.

Figura 3 - Aspecto geral da pilha de solo

Figura 4 - Aspecto do talude natural

Foram coletados aproximadamente 60 kg de solo, peneirado em peneira de 4 mm e deixado secando ao ar durante uma semana. Após a secagem, foi armazenado em local seco e coberto até a montagem dos experimentos.

Realizou-se também uma coleta de amostras para a caracterização física, química e microbiológica do solo. Foi coletada uma amostra composta na pilha, sendo retiradas amostras de oito pontos em seu topo e laterais, a uma profundidade aproximada de 10 cm a 15 cm. As amostras foram homogeneizadas para a formação de uma amostra de aproximadamente 2 kg, em estado deformado, acondicionada em saco plástico e enviada ao laboratório. Os ensaios realizados e suas respectivas metodologias são apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Ensaios realizados para caracterização física, química e microbiológica do solo

Ensaio	Metodologia	Laboratório
Análise granulométrica conjunta	ABNT NBR 7181 (2016); NBR 6502 (1995); NBR 6457 (2016); Nogueira (1995).	Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas (LRAC) - IPT
Teores de umidade, matéria orgânica e sólidos voláteis	NBR 6457/2016; EMBRAPA (2009).	
pH	USEPA 9045 D (2004); EMBRAPA (2009).	
Condutividade elétrica	EMBRAPA (2009).	
Fração de carbono orgânico (FOC)	EMBRAPA (1997); Silva (2009); Nelson e Sommers (1982).	
Fluorescência de raios-X	ASTM E1621; ANS N432 (ANSI, 1980).	
Capacidade de troca catiônica (CTC)	Pejon (1992)	
Determinação dos teores de carbono e nitrogênio	ASTM D5373-16, método A	Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) – IPT
Análise mineralógica semiquantitativa	Difração de raio-X (Procedimento IPT 15742)	Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) – IPT
Contagem de microrganismos	Contagem de aeróbios totais (<i>pour plate</i>)	Laboratório de Biotecnologia Industrial (LBI) – IPT
TPH total e <i>fingerprint</i>	USEPA 8015D (2003)	ALS Corplab

3.2.2. Coleta e caracterização do óleo

Para a realização dos experimentos, foram utilizados dois tipos de óleo: óleo diesel S-10 (denominado óleo 1 – O1) e uma mistura de óleo de baixo ponto de fluidez (BPF), óleo diesel e querosene (denominado óleo 2 – O2). A escolha desses dois tipos de óleo se deu por suas diferentes características de densidade e viscosidade, cuja influência sobre o processo de degradação foi analisada.

As informações de caracterização do óleo diesel S-10, comercializado pela Petrobras, foram obtidas a partir da Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ) (PETROBRAS, 2014).

A mistura de óleo BPF, óleo diesel e querosene foi obtida a partir de um empreendimento Transportador Revendedor Retalhista de produtos de petróleo, localizado na Vila Carioca, São Paulo – SP. O óleo em fase livre foi coletado em um furo de sondagem realizado na área, com auxílio de manta geotêxtil e um recipiente simples, sendo retirados aproximadamente 6 litros (**Figura 5 e 6**). A coleta do óleo em uma área contaminada foi realizada a fim de obter uma amostra representativa das condições de um contaminante em fase livre no ambiente. As amostras foram transferidas para frasco âmbar de vidro e enviadas para caracterização em laboratório.

Figura 5 - Manta geotêxtil utilizada para coleta do óleo Figura 6 - Óleo coletado no furo de sondagem

Os ensaios de caracterização do óleo realizados e suas respectivas metodologias são apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Ensaio realizado para caracterização do óleo

Ensaio	Metodologia utilizada	Laboratório
Massa específica	ASTM D4052-15	LCL - IPT Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas (LPP) - IPT
Viscosidade cinemática e dinâmica	ASTM D445-15a	
Tensão interfacial óleo/água	Método da placa de Wilhelmy	
Tensão superficial óleo/ar	Método da placa de Wilhelmy	

Fonte: IPT (2016)

Ambos os óleos foram armazenados em recipientes fechados, para evitar volatilização, em local seco e à temperatura ambiente, até a realização dos experimentos.

3.2.3. Coleta e caracterização do composto

O composto orgânico utilizado nos experimentos é proveniente da Central de Compostagem da Subprefeitura da Lapa, no município de São Paulo. Essa central foi implantada como parte do Programa Feiras e Jardins Sustentáveis, da Prefeitura Municipal de São Paulo, com objetivo de realizar a compostagem dos resíduos orgânicos provenientes das feiras livres que ocorrem semanalmente nessa subprefeitura.

O município de São Paulo apresenta, atualmente, aproximadamente 900 feiras livres, que geram uma média de 180 toneladas de resíduos orgânicos diariamente. Juntamente com os resíduos de poda, a quantidade de resíduos gerada totaliza por volta de 400 toneladas diárias. Assim, o projeto, lançado em 2015, busca promover o tratamento descentralizado e de baixo custo dos resíduos orgânicos por essas atividades, em consonância com as metas colocadas no Plano de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos do Município de São Paulo (ISWA, 2016).

O projeto piloto foi implantado em um pátio de serviços pertencente à Subprefeitura da Lapa, com área de 3.000 m². A central de compostagem tem capacidade de tratamento de até 54 toneladas de resíduos por semana, que incluem frutas, verduras e legumes provenientes das feiras livres e resíduos de poda e capina. A produção de composto orgânico é de 600 a 800 toneladas por ano (ISWA, 2016).

A **Figura 7** apresenta o projeto do pátio de compostagem, com a disposição das leiras e da área de maturação. Cada leira é alimentada com os resíduos provenientes das feiras em cada dia da semana (terça a domingo), sendo que três delas são alimentadas duas vezes na semana.

Figura 7 – Projeto de construção da Central de Compostagem (ISWA, 2016)

O método utilizado para construção das leiras é o sistema em leiras estáticas estruturadas para aeração passiva, desenvolvido pela Universidade Federal de Santa Catarina (**Figuras 8 e 9**). Esse método se baseia na montagem das leiras em formato de paralelepípedo, com paredes perpendiculares ao solo construídas com palha ou grama, permitindo uma estrutura que se sustente com o peso dos resíduos no interior da leira (AMLURB, 2016).

Figura 8 - Aspecto das leiras no pátio de compostagem

Figura 9 - Leira estática com aeração passiva

A arquitetura da leira garante o equilíbrio dos fatores necessários ao processo de compostagem, como aeração, temperatura e umidade, reduzindo a necessidade de intervenções e, conseqüentemente, do uso de mão de obra, equipamentos, água e energia. Para a boa arquitetura, são fundamentais: o sistema de drenagem e recirculação do percolado; a base e as camadas de material estruturante (poda triturada); a cobertura com camada de palha de grama (para diminuir a entrada de água da chuva, manter a temperatura da leira e evitar a saída de gases); e o resíduo orgânico das feiras, na proporção de 2/3 (AMLURB, 2016).

A operação do pátio ocorre da seguinte forma: ao chegar nos caminhões, os resíduos orgânicos são colocados em uma baía de descarga, após a pesagem. As leiras são montadas, inicialmente, com uma camada de material estruturante (30 a 40 cm), sobre a qual é aplicada uma camada com mistura de 2/3 de resíduos frescos e 1/3 de material estruturante seco. Se a leira já estiver em atividade, realiza-se o revolvimento dos resíduos já em decomposição, e, por fim, fecha-se a camada com palha de grama (AMLURB, 2016).

As leiras atingem aproximadamente 20 m de comprimento, 2 m de largura e 1,7 m de altura. A alimentação ocorre seis dias por semana, com a quantidade de entrada variando entre 3 a 6 toneladas por dia (**Figura 10**). Cada leira é operada por 90 dias, sendo 30 dias de alimentação semanal e 60 dias em descanso. Após os 90 dias, a leira é revirada com auxílio de uma pá-carregadeira e transportada para a área de maturação (**Figuras 11 e 12**), onde permanece por mais 30 dias. Dessa forma, o período total para produção do composto é de 120 dias, sendo este, então, peneirado, ensacado e doado a agricultores, munícipes e outros interessados (ISWA, 2016; AMLURB, 2016).

Figura 10 – Fluxo de massa no período de operação de cada leira de compostagem (ISWA, 2016)

Figura 11 - Reviramento da leira

Figura 12 - Área de maturação

A caracterização do composto maturado foi realizada pela *International Solid Waste Association* (ISWA), por meio da avaliação dos seguintes parâmetros: metais potencialmente tóxicos; pH e germinação e atividade microbiológica. Os resultados foram comparados com a Instrução Normativa nº 53/2013 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Foram coletados aproximadamente 100 kg de composto maturado e peneirado. O tempo de maturação do composto, no momento da coleta, era de 30 dias. Este foi coletado em sacos de estopa e armazenado em local seco e coberto, até a realização dos experimentos.

Coletou-se uma amostra de aproximadamente 1 kg para caracterização física e microbiológica em laboratório. Os ensaios realizados e suas respectivas metodologias são apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 6 – Metodologias utilizadas para a realização dos ensaios de caracterização física e microbiológica do composto

Ensaio	Metodologia	Laboratório
Teores de umidade, matéria orgânica e sólidos voláteis	NBR 6457/2016; EMBRAPA (2009).	LRAC-IPT
pH	USEPA 9045 D (2004); EMBRAPA (2009).	
Condutividade elétrica	EMBRAPA (2009).	
Determinação dos teores de carbono e nitrogênio	ASTM D5373-16, método A	LCL-IPT
Contagem de microrganismos	Contagem de aeróbios totais (<i>pour plate</i>)	LBI - IPT

Os resultados da caracterização física do composto foram comparados com a Instrução Normativa nº25/2009 do MAPA, para os parâmetros presentes nessa listagem, como forma de avaliação da qualidade do composto utilizado.

3.2.4. Montagem dos experimentos

Para a montagem dos experimentos, foi utilizada metodologia baseada nos estudos realizados por Namkoong et al. (2002), Ceccanti et al. (2006), Chagas-Spinelli (2007), Hickman e Reid (2008) e Saviozzi et al. (2009). Os métodos selecionados a partir de cada um dos estudos para a construção do procedimento metodológico são apresentados na **Tabela 7**. Os experimentos foram conduzidos no LRAC-IPT.

Tabela 7 – Principais referências utilizadas para construção do procedimento metodológico

Referência	Título	Objetivo	País	Período de experimento	Métodos utilizados selecionados para o estudo
Namkoong et al. (2002)	<i>Bioremediation of diesel contaminated soil with composting</i>	Encontrar a proporção de mistura apropriada de melhoradores orgânicos para aumentar a degradação de óleo diesel durante a compostagem de solos contaminados.	Coréia do Sul	30 dias	<ul style="list-style-type: none"> - Coleta de solo nos primeiros 15 cm do perfil, procedendo-se a secagem e peneiramento (2 mm); - Composto utilizado: resíduos de alimento e serragem; - Solo contaminado artificialmente (10.000 mg/kg de diesel em peso seco); - Avaliação de TPH; - Melhor proporção solo-composto encontrada: 1:0,5.
Ceccanti et al. (2006)	<i>Soil bioremediation: combination of earthworms and compost for the ecological remediation of a hydrocarbon polluted soil</i>	Estudar os efeitos de tratamentos de biorremediação de um solo contaminado (sendo um deles a adição de composto) e avaliar a evolução processos bioquímicos no solo durante a descontaminação.	Espanha/Itália	90 dias	<ul style="list-style-type: none"> - Composto utilizado: proveniente de RSU, com período de estabilização de 3 meses; - Avaliação mensal de parâmetros químicos e bioquímicos; - Proporção solo-composto utilizada: 1:0,1; - Avaliação de TPH; - Análise estatística: análise de componentes principais.
Chagas-Spinelli (2007)	Biorremediação de solo argiloso contaminado por hidrocarbonetos poliaromáticos provenientes de derrame de óleo diesel	Avaliação da eficiência de diferentes tratamentos de biorremediação, em solo argiloso contaminado por óleo diesel, associado ao estudo do comportamento sortivo do solo.	Brasil	129 dias	<ul style="list-style-type: none"> - Coleta de solo nos primeiros 10 a 20 cm do perfil; - Contaminação artificial do solo com óleo diesel (distribuição aleatória); - Amostragem dos tratamentos realizada de forma composta; - Tratamentos realizados em bandejas plásticas sem cobertura, com revolvimento manual e adequação da umidade duas vezes por semana; - Experimento realizado em duplicatas.
Hickman e Reid (2008)	<i>The co-application of earthworms (Dendrobaena veneta) and compost to increase hydrocarbon losses from diesel contaminated soils</i>	Estudar a viabilidade de utilização de resíduos urbanos compostados para a remediação de um solo contaminado por hidrocarbonetos.	Inglaterra	84 dias	<ul style="list-style-type: none"> - Solo argiloso (% de argila: 56,4); - Tratamentos realizados em bandejas plásticas de 10 l; - Umedecimento periódico do solo.

Referência	Título	Objetivo	País	Período de experimento	Métodos utilizados selecionados para o estudo
Saviozzi et al. (2009)	<i>Bioremediation with compost of a diesel contaminated soil: monitoring by dehydrogenase activity and basal respiration</i>	Estudar o efeito do composto na degradação de hidrocarbonetos em laboratório, com a utilização da respiração basal do solo e atividade de desidrogenase como instrumentos de monitoramento da biorremediação.	Itália	120 dias	<ul style="list-style-type: none"> - Contaminação artificial do solo com óleo diesel (10.000 mg/kg de solo em peso seco); - Experimentos realizados em recipientes abertos, a temperatura ambiente; - Revolvimento do material a cada dois dias; - Avaliação de TPH nos dias 7, 14, 30, 60 e 120; - Ajuste da umidade em 60 % da capacidade de retenção de água do solo.

Foram definidas as seguintes variáveis de interesse para a montagem dos experimentos: tipo de óleo, concentração de óleo e proporção solo-composto. Para cada uma dessas variáveis, denominadas fatores, foram escolhidos dois níveis, apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8 – Níveis dos fatores utilizados na construção dos experimentos

Fator	Níveis	Representação	Descrição
Tipo de óleo	2	O1	Óleo diesel
		O2	Mistura de óleo BPF, diesel e querosene
Concentração do óleo	2	C1	10.000 mg óleo/kg solo
		C2	100.000 mg óleo/kg solo
Proporção solo:composto	2	P1	1:0,1
		P2	1:0,5

Assim, considerando todas as combinações possíveis dos fatores, foram definidos oito diferentes tratamentos, em adição a quatro controles (**Figura 13**). Os tratamentos foram montados com a adição de composto em diferentes proporções ao solo contaminado com cada tipo de óleo, nas duas diferentes concentrações. Já os controles foram montados considerando apenas a adição dos diferentes tipos de óleo em duas concentrações ao solo não contaminado, para verificar a degradação dos contaminantes a partir de processos de atenuação natural.

Os experimentos foram conduzidos em duplicata, sendo distribuídos aleatoriamente. Para a montagem dos mesmos, foram utilizadas bandejas de polipropileno com dimensões de 43,5 cm x 29,6 cm x 7,5 cm, com capacidade de 7,5 L. Os experimentos foram conduzidos no LRAC-IPT (**Figuras 14 e 15**).

Figura 13 – Combinação dos níveis dos fatores utilizados na construção dos experimentos

Figura 14 - Montagem dos experimentos no laboratório

Figura 15 - Montagem dos experimentos no laboratório

Em cada bandeja foram distribuídos 2 kg de solo e, em seguida, a umidade foi ajustada para 20 % em cada um dos tratamentos, por se tratar da umidade natural do solo utilizado. Após a homogeneização, realizou-se a distribuição dos óleos no solo de forma aleatória, nas quantidades apresentadas na **Tabela 8** (em base seca), sendo realizada novamente a homogeneização ao final do processo.

Os tratamentos foram mantidos em temperatura ambiente durante três dias, com objetivo de promover uma maior ligação entre os compostos químicos dos óleos e o solo. Após esse período, foi acrescentado o composto conforme as proporções apresentadas na **Tabela 9**, e promovido o reviramento para mistura com o solo contaminado, simulando a técnica de *landfarming*. As quantidades, em massa, de cada componente dos tratamentos são apresentadas na **Tabela 9**.

Tabela 9 – Composição dos tratamentos e controles

		Massa de solo (kg)	Massa de óleo (g)	Massa de composto (kg)
Tratamentos	O1C1P1	2	20	0,2
	O1C1P2	2	20	1
	O1C2P1	2	200	0,2
	O1C2P2	2	200	1
	O2C1P1	2	20	0,2
	O2C1P2	2	20	1
	O2C2P1	2	200	0,2
	O2C2P2	2	200	1
Controles	O1C1	2	20	-
	O1C2	2	200	-
	O2C1	2	20	-
	O2C2	2	200	-

Os experimentos foram conduzidos por um período de 91 dias. Durante esse período foram controladas a temperatura e umidade ambiente por meio de termohigrômetro *datalogger*, com registro da variação desses parâmetros a cada seis horas.

3.2.5. Monitoramento dos experimentos

Realizou-se semanalmente o ajuste da umidade dos experimentos para 20 %, bem como o reviramento para aeração. Foram coletadas alíquotas das duplicatas, formando uma amostra composta, para as caracterizações em laboratório. Dessa forma, por restrição de recursos, foi enviada para caracterização em laboratório apenas uma amostra de cada tratamento, formada pela composição das alíquotas coletadas nas duplicatas. As amostragens foram realizadas de três a quatro dias após o umedecimento do solo, sendo promovido o reviramento para homogeneização antes da coleta das amostras.

Para as caracterizações químicas e físicas, as alíquotas foram coletadas nos 0 (T0), 7° (T1), 14° (T2), 29° (T3), 63° (T4) e 91° (T5) dias de incubação dos experimentos, conforme descrito por Chagas-Spinelli (2007), de forma a acompanhar o comportamento cinético de desenvolvimento dos microrganismos. A coleta no T0 se deu imediatamente após a mistura do composto com o solo contaminado.

Foram ainda realizados ensaios de determinação do teor de carbono e nitrogênio (C/N) e análises microbiológicas dos experimentos. Porém, devido à limitação de tempo e recursos, esses ensaios foram realizados apenas nos T0, T3, T4 e T5 (**Tabela 10**). Tais ensaios foram também realizados para a caracterização do solo e do composto antes do início dos experimentos.

Tabela 10 – Parâmetros analisados para monitoramento dos experimentos

Parâmetro	Dias					
	0 (T0)	7° (T1)	14° (T2)	29° (T3)	63° (T4)	91° (T5)
TPH total	x	x	x	x	x	x
TPH fingerprint	x	x	x	x	x	x
Teor de matéria orgânica	x	x	x	x	x	x
Teor de sólidos voláteis	x	x	x	x	x	x
pH	x	x	x	x	x	x
Condutividade elétrica	x	x	x	x	x	x
Teor C/N	x	-	-	x	x	x
Contagem de microrganismos	x	-	-	x	x	x

A análise dos aspectos físicos, realizada no LRAC-IPT, constituiu-se dos ensaios de determinação dos teores de matéria orgânica e sólidos voláteis, pH e condutividade elétrica. A

variação dos teores de matéria orgânica e sólidos voláteis é indicativa do processo de degradação, à medida que a matéria orgânica e o óleo são utilizados como fonte de nutriente para o crescimento das populações de microrganismos. O acompanhamento do pH foi utilizado para verificar a existência de condições adequadas para o desenvolvimento microbiano e, da condutividade elétrica, para verificar o comportamento da matéria orgânica e do contaminante ao longo do experimento.

Para a caracterização química, as amostras foram enviadas para o laboratório ALS Corplab. Foram realizados os ensaios de determinação da concentração de TPH total e *fingerprint*. A análise de TPH *fingerprint* apresenta os resultados em subtotais por faixas de carbono: de 6 a 10 carbonos (*Gasoline Range Organics* – GRO), que representa a faixa da gasolina; de 9 a 28 carbonos (*Diesel Range Organics* – DRO), representando a faixa do diesel; e de 20 a 40 carbonos (*Oil Range Organics* – ORO), que representa a faixa dos óleos pesados (MARCELINO, 2015).

Os resultados de TPH total foram utilizados para acompanhar a degradação dos hidrocarbonetos no solo ao longo do período do experimento, enquanto os resultados da análise de TPH *fingerprint* foram utilizados para determinar a faixa de carbono predominante nos hidrocarbonetos presentes em cada tratamento.

As análises microbiológicas foram realizadas no Laboratório de Biotecnologia Industrial do IPT, por meio do ensaio de contagem de microrganismos (bactérias e leveduras aeróbias). De acordo com Song e Bartha (1990 apud Chagas-Spinelli, 2007), a quantidade de microrganismos presentes no meio apresenta uma forte correlação com a degradação de substâncias orgânicas, como os hidrocarbonetos.

Para o ensaio de contagem de microrganismos, foi realizado o seguinte procedimento: de forma asséptica, uma amostra de 30 g do material a ser avaliado foi ressuspensa em 270 mL de solução salina fisiológica estéril e agitada em plataforma agitadora (200 rpm) por uma hora, na temperatura de 30 °C. Após este procedimento, foram efetuadas diluições sucessivas de 10^1 até 10^7 e 1000 µL de cada diluição foi plaqueada em triplicata pelo método da placa derramada em TSA (*Trypticase Soy Agar*) para crescimento de bactérias e PDA (*Potato Dextrose Agar*) para crescimento de bolores e leveduras, incubadas a 30 °C por até 48 horas para avaliação de bactérias totais (TSA) e até 96 horas para bolores e leveduras (PDA).

As contagens obtidas foram compiladas e o número de microrganismos em cada tratamento expresso em Unidades Formadoras de Colônia (UFC) por mL de solução. Foi

considerado como número significativo as contagens obtidas acima de 20 UFC/mL. Este procedimento foi adotado para todas as amostras avaliadas.

Para a determinação do teor C/N, as amostras foram peneiradas em peneira de 180 µm e enviadas ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) do IPT, para análise com base na norma ASTM D5373-A. A quantificação da variação dos teores de carbono e nitrogênio ao longo do tempo é um parâmetro importante para avaliação da evolução da atividade microbiana e da degradação dos contaminantes, uma vez que esses elementos constituem-se nos principais limitantes para o crescimento das populações de microrganismos no solo (McLAREN e CAMERON, 1996; ALEXANDER, 1999).

3.3. Análise e interpretação dos dados

Os dados obtidos a partir dos experimentos e das análises físicas, químicas e biológicas realizadas foram compilados e analisados de forma a se estabelecer relações entre a presença de composto e a redução da concentração de poluentes no solo. Os resultados foram comparados com estudos internacionais para a discussão das oportunidades de utilização da técnica em solos tropicais.

Para a comparação entre os resultados dos diferentes tratamentos, foi realizado o cálculo das taxas de biodegradação ao longo do período experimental. Foi utilizado o modelo de decaimento de primeira ordem, apresentado por Wiedemeier et al. (2007), representado pela fórmula:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Em que,

C = concentração biodegradada do contaminante (concentração final);

C₀ = concentração inicial;

k = taxa de biodegradação (em %/tempo); e

t = tempo de análise.

Os estudos realizados por Namkoong et al. (2002), mostraram que, no processo de remoção de óleo diesel no solo, as perdas por volatilização são pequenas, quando comparadas às perdas por biodegradação. Dessa forma, esse modelo pode ser utilizado para analisar o

comportamento da degradação obtida em cada um dos tratamentos, excluindo-se as perdas por volatilização dos contaminantes.

Para analisar o agrupamento e correlação entre as variáveis estudadas, foi realizada a análise de componentes principais, utilizando-se o software STATISTICA. Foram considerados os seguintes parâmetros: concentração de óleo, proporção de composto, tempo, concentração de TPH, relação C/N, teor de matéria orgânica e sólidos voláteis, pH, condutividade elétrica, contagem de bolores e leveduras e bactérias e taxas de biodegradação no T3, T4 e T5.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Características dos solos

No presente item, são apresentadas as principais características dos solos, com destaque para os solos tropicais, incluindo seu processo de formação, sua estrutura e componentes e suas principais propriedades físico-químicas de interesse para os estudos de contaminação, como aquelas relacionadas ao transporte e retenção de poluentes.

O solo é o material de decomposição das rochas a partir de agentes de intemperismo físico, químico e biológico. Sua formação, denominada pedogênese, ocorre quando as modificações na rocha tornam-se estruturais, com reorganização e transferência de minerais formadores do solo, como argilominerais, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, entre os níveis superiores do manto de alteração (TOLEDO et al., 2003).

De acordo com Boulding e Ginn (2004), a pedogênese é resultado da interação entre os seguintes fatores: material parental, topografia, clima, biota e tempo. O material parental é base química e física para o início da pedogênese, a qual é influenciada pela topografia e clima, que afetam a presença e intensidade dos agentes do intemperismo, a partir, principalmente, de diferentes condições de erosão e precipitação, respectivamente.

O processo é ainda influenciado pela biota, que, além de representar um agente de alteração do material parental, é responsável pela formação de matéria orgânica no solo. Por fim, o período de tempo em que o material parental é submetido aos processos de intemperismo, a partir do clima e atividade biológica, influencia significativamente o tipo de solo presente em cada local (BOULDING e GINN, 2004).

Nas regiões tropicais, verifica-se um processo pedogenético mais acelerado, devido à presença de temperaturas elevadas e ação mais intensa da água e microrganismos no processo de intemperismo. Como consequência, os solos apresentam predominância de minerais secundários, refletindo a composição mineralógica do material de origem. Nesses locais, predominam solos cauliniticos, lateríticos e ricos em óxidos de ferro, alumínio e titânio, sendo bastante heterogêneos em sua morfologia e características físico-químicas (ZARONI e SANTOS, 2016).

O solo é composto por três fases: sólida, líquida e gasosa (**Figura 16**). A fase sólida é formada por matéria orgânica e inorgânica, sendo resultantes do acúmulo de resíduos vegetais e animais e da decomposição das rochas que deram origem ao solo, respectivamente. A fase

líquida é composta por água, sais em solução e matéria coloidal em suspensão. A fase gasosa é o ar do solo, cuja composição difere do ar atmosférico na proporção percentual de elementos (KIEHL, 1979).

Figura 16 – Composição ideal de um solo (KIEHL, 1979)

De acordo com Weiner (2000), a subsuperfície do solo é dividida em três zonas, baseadas em seu conteúdo de ar e água. Entre a superfície e o nível do lençol freático, o solo apresenta, principalmente, ar em seus macroporos e água, adsorvida ou retida por capilaridade nos microporos, numa zona chamada de vadosa ou insaturada. A partir do lençol freático até o substrato impermeável, o solo tem seus poros preenchidos, em sua maioria, por água nos macro e microporos, sendo esta zona chamada de saturada.

A zona vadosa é dividida em três partes principais: zona de água no solo ou zona de raízes; zona vadosa intermediária; e franja capilar. A zona de água no solo encontra-se entre a superfície e a profundidade máxima em que há penetração de raízes, sendo caracterizada por alta flutuação no conteúdo de umidade, em resposta aos processos de transpiração e evaporação. A zona vadosa intermediária apresenta um conteúdo de umidade residual, com alta quantidade de ar nos poros do solo, sendo que a água se move lentamente para a zona saturada até atingir a zona capilar (BOULDING e GINN, 2004).

A zona capilar, ou região saturada por capilaridade, marca a transição entre a zona vadosa e a zona saturada. Nela, os poros encontram-se preenchidos por água atraída da zona saturada por forças capilares, seguindo até a superfície do terreno, onde ocupa os capilares mais finos. A capilaridade é devida às forças de atração das moléculas de água e sua tensão superficial. A espessura da zona capilar depende da textura do solo, sendo que, quanto menor o tamanho dos

poros, maior a espessura da mesma (WEINER, 2000; BOULDING e GINN, 2004; HYPOLITO et al., 2011).

Com relação às propriedades físicas do solo, conforme destacado por Weiner (2000) e Boulding e Ginn (2004), as principais determinantes da movimentação de água e contaminantes no solo são o tamanho das partículas (textura), porosidade efetiva (distribuição do tamanho dos poros) e condutividade hidráulica (relacionada à estrutura do solo), sendo, portanto, as mais importantes para os estudos de contaminação.

O tamanho das partículas determina o tamanho médio dos poros do solo e influencia a atração capilar das partículas do solo aos líquidos. Quanto menor o tamanho das partículas, maior a área de superfície das partículas em um volume de solo; e quanto menor o tamanho dos poros, maior é a atração por capilaridade. Em consequência, quanto maior a área de superfície, maior o volume de líquidos imobilizado por sorção nas partículas do solo (WEINER, 2000).

As partículas do solo apresentam dimensões que variam de frações finas (areia, silte e argila) a frações grosseiras (cascalho, calhau e matacão). A classificação dessas dimensões é apresentada na **Tabela 11**.

Tabela 11 – Classificação das dimensões de partículas do solo

Fração granulométrica	Diâmetro (mm)
Matacão	>200
Calhau	200-20
Cascalho	20-2
Areia grossa	<2,0-0,2
Areia fina	<0,2-0,05
Silte	0,05-0,002
Argila	<0,002

Fonte: IBGE, 2007

A fração mais ativa do solo é constituída por seus componentes coloidais, que podem ser de natureza orgânica (substâncias húmicas) e inorgânica (argilas). As argilas apresentam diâmetro inferior a 0,002 mm e superfícies específicas elevadas. Podem ser classificadas em argilas silicáticas (caulinita, montmorillonita e illita), quando compostas por silicatos hidratados de alumínio, e argilas oxi-hidróxidas (contendo minerais como gibbsita, goethita e hematita), quando compostas por óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e titânio (KIEHL, 1979; HYPOLITO et al., 2011).

Os minerais de argila, ou argilominerais, são formados por tetraedros de silício e octaedros de alumínio ou magnésio. Estes podem ser classificados em argilominerais do tipo 1:1, 2:1 e

2:2, representando as proporções nas quais os tetraedros e octaedros encontram-se ligados entre si por átomos de oxigênio (HYPOLITO et al., 2011).

Os argilominerais de tipo 1:1, como a caulinita, alternam camadas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio na proporção 1:1, permitindo a adsorção catiônica apenas em sua superfície. Os argilominerais de tipo 2:1 apresentam dois tetraedros de silício ligados por oxigênio a um octaedro de alumínio, sendo as camadas fracamente ligadas entre si. As áreas das superfícies internas interlaminares são maiores que as áreas externas, permitindo a presença de maiores superfícies expostas. Os argilominerais de tipo 2:1 podem ser classificados em minerais expansíveis, como a smectita, montmorillonita e vermiculita, e minerais não expansíveis, como a illita. Por fim os argilominerais de tipo 2:2, como a clorita, apresentam camadas alternadas de dois argilominerais intercaladas por camada de hidróxido de magnésio, podendo ser substituído por alumínio ou ferro. São silicatos de magnésio com presença de alumínio e ferro (III) (HYPOLITO et al., 2011).

A fração de argila no solo apresenta grande influência sobre suas propriedades, como a facilidade de hidratação; capacidade de dilatação e contração a partir da natureza expansiva da argila; plasticidade; pegajosidade quando úmido e endurecimento quando seco, por causa das forças coesivas; e altas densidades de cargas negativas, levando à formação de duplas camadas eletrostáticas quando totalmente hidratado, por causa do déficit causado pela substituição iônica (LAL e SHUKLA, 2004).

Os coloides, de forma geral, apresentam cargas elétricas positivas e negativas, resultando na atração ou repulsão de íons. Essas cargas são resultado da adsorção de partículas em sua superfície, e são dependentes do pH do meio: a elevação do pH favorece o aparecimento de cargas negativas e a diminuição, o aparecimento de cargas positivas. As argilas silicatadas de tipo 2:1 e 2:2 geralmente apresentam cargas elétricas negativas permanentes; já as substâncias húmicas adquirem cargas negativas em meio alcalino, apresentando maior capacidade de adsorção catiônica que as argilas inorgânicas (HYPOLITO et al., 2013).

Essas características conferem aos solos diferentes capacidades de trocas catiônicas (CTC), devido, principalmente, à presença das argilas, e capacidades de adsorção aniônica, relacionadas à natureza dos coloides (argilas, matéria orgânica e óxidos hidratados). Dessa forma, tais partículas desempenham um papel importante nos fenômenos de fixação e mobilização iônica em sistemas de solo/água (HYPOLITO et al., 2011; KIEHL, 1979), devendo ser consideradas nos estudos de contaminação dos solos.

4.2. A matéria orgânica no solo

O presente item tem por objetivo realizar a caracterização da matéria orgânica no solo, apresentando sua definição, composição, processos de formação e efeitos sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

4.2.1. Definições, composição e processos de formação

De acordo com Stevenson (1994), a matéria orgânica (MO) no solo compreende diversos tipos de materiais orgânicos presentes, como os materiais macro-orgânicos, presentes na superfície do solo e importantes para a ciclagem de nutrientes; a fração leve, constituída por resíduos vegetais e animais em diferentes estágios de decomposição; a biomassa microbiana, constituída pelos vários microrganismos presentes no solo; os orgânicos solúveis em água, que representam a MO presente na solução do solo; e a MO estabilizada, conhecida como húmus.

A MO no solo pode ser formada em condições aeróbicas ou anaeróbicas. Do primeiro caso, que ocorre na maior parte dos solos, resulta a formação do húmus, cuja composição e acúmulo dependem do tempo, clima, características do solo, vegetação, tipos de microrganismos presentes, material parental, topografia e atividades agrícolas (KIEHL, 1979; STEVENSON, 1994). Os conteúdos de MO presentes em diferentes tipos de solos brasileiros são apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12 – Conteúdos médios de matéria orgânica em diferentes solos brasileiros

Tipos de solos	Conteúdo médio de matéria orgânica em peso (%)
Solos possuidores de B textural	2,5
Solos com horizonte B latossólico	3,1
Neossolos Litólicos	>4,0
Neossolos Regolíticos	1,0
Solos orgânicos	28-38

Fonte: Adaptado de Kiehl (1979)

A maior parte da MO do solo ocorre na forma de húmus estável. Seu conteúdo depende da quantidade de nitrogênio, sendo que a razão entre carbono e nitrogênio, geralmente, é de 10 a 12 (STEVENSON, 1994). O húmus é formado, basicamente, por dois tipos de compostos: substâncias húmicas e substâncias não húmicas, cujas definições dadas por Stevenson (1994) estão apresentadas na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Componentes da matéria orgânica no solo

Termos	Definição
Húmus	Total de compostos orgânicos no solo, com exceção da fração macro-orgânica, fração leve e biomassa microbiana.
Substâncias húmicas	Substâncias de alto peso molecular, com coloração que varia entre amarela e preta, formadas por reações de síntese secundárias. São caracterizadas por grupos funcionais ricos em oxigênio.
Substâncias não húmicas	Compostos pertencentes às classes dos aminoácidos, carboidratos, lipídeos, proteínas, lignina e ácidos orgânicos.
Humina	Fração do húmus insolúvel em meio alcalino.
Ácidos húmicos	Materiais orgânicos de cor escura que podem ser extraídos do solo a partir de meio alcalino diluído ou outros reagentes, sendo insolúvel em meio ácido dissolvido.
Ácido himatomelânico	Parte dos ácidos húmicos solúvel em álcool.
Fração de ácidos fúlvicos	Fração da matéria orgânica do solo solúvel em meio ácido e alcalino.
Ácidos fúlvicos genéricos	Materiais pigmentados na fração dos ácidos fúlvicos.

Fonte: Stevenson (1994)

A formação das substâncias húmicas no solo ocorre pelo processo denominado humificação. Esse processo se inicia a partir da liberação no ambiente das substâncias não húmicas (carboidratos, aminoácidos, proteínas, lipídeos, ácidos nucleicos e lignina), provenientes da decomposição de plantas e outros organismos. Inicialmente, são decompostos os açúcares e amidos, produzidos pela fotossíntese. Em seguida, ocorre a decomposição da celulose, proteínas e lipídeos, terminando na quebra da lignina, mais resistente, pela presença de fungos lignolíticos. Essas substâncias representam aproximadamente 30 % da composição do húmus no solo (TAN, 2014).

4.2.2. Efeitos da matéria orgânica sobre as propriedades do solo

A maior parte da MO presente no solo ocorre em formas insolúveis em água, podendo estar retida: como complexos macromoleculares insolúveis; como complexos macromoleculares ligados por cátions como Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} ; em combinação com minerais de argilas; e como substâncias orgânicas ligadas entre as camadas de minerais de argila expansivos (STEVENSON, 1994).

A MO no solo resulta em efeitos sobre suas propriedades físicas, químicas e biológicas. As principais propriedades do húmus e seus efeitos no solo são apresentadas na **Tabela 14**.

Tabela 14 – Principais propriedades da matéria orgânica e seus efeitos no solo

Propriedade	Característica	Efeito no solo
Cor	As cores escuras de muitos tipos de solo são devidas à presença de matéria orgânica	Pode facilitar o aquecimento
Retenção de água	A matéria orgânica pode reter quase 20 vezes sua massa em água	Evita a secagem e contração do solo, aumenta a retenção de umidade dos solos arenosos
Combinação com minerais de	As partículas do solo são	Permite troca de gases no solo,

Propriedade	Característica	Efeito no solo
argila	consolidadas em unidades estruturais denominadas agregados	estabiliza sua estrutura e aumenta a permeabilidade
Quelação	Formação de complexos estáveis com Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e outros cátions polivalentes	Aumenta a disponibilidade de micronutrientes para as plantas
Solubilidade em água	A insolubilidade da matéria orgânica é devida à sua associação com as argilas	Pouca perda de matéria orgânica a partir da lixiviação
Ação tampão	Matéria orgânica apresenta capacidade tampão em faixas levemente ácidas, neutras ou alcalinas	Ajuda a manter reações uniformes no solo
Capacidade de troca de cátions	A CTC de frações isoladas do húmus varia entre 300 cmol_e/kg a 1400 cmol_e/kg	Aumenta a CTC do solo
Mineralização	A decomposição da matéria orgânica produz CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-}	Fonte de nutrientes para o crescimento das plantas
Combinação com xenobióticos	Afeta a biodisponibilidade, persistência e biodegradabilidade de pesticidas	Modifica a taxa de aplicação de pesticidas para controle efetivo

Fonte: Stevenson (1994)

Com relação aos efeitos da MO sobre as propriedades físicas do solo, tem-se a manutenção de sua estrutura e aumento da resistência à erosão. A presença de MO aumenta a aeração, capacidade de retenção de água e permeabilidade dos solos. A adição de resíduos orgânicos facilmente degradáveis leva à síntese de compostos orgânicos complexos que promovem a formação de agregados no solo, ajudando a manter sua condição granular e, conseqüentemente, facilitando a aeração, infiltração e percolação de água (STEVENSON, 1994).

A MO aumenta a força de retenção de água no solo, devido à sua higroscopicidade e grande área superficial específica. Além disso, aumenta as forças de coesão do solo e resistência ao cisalhamento, devido à sua alta CTC e superfície específica. O aumento da quantidade de matéria orgânica também reduz a suscetibilidade à compactação do solo, como resultado de sua capacidade de amortecimento, retenção de água, aumento de coesão entre as partículas e redução da densidade do solo (BRAIDA et al., 2011).

Com relação aos efeitos sobre as propriedades químicas do solo, tem-se aqueles devidos às características coloidais da matéria orgânica, como a alta CTC e a capacidade tampão às variações de pH do meio. As substâncias húmicas apresentam cargas variáveis, dependentes do pH. Em meios com baixos valores de pH, as moléculas apresentam capacidade de atração de cátions, levando à alteração da CTC do solo (TAN, 2014).

A CTC de um solo é representada pela capacidade das argilas de adsorver ou trocar cátions, devido às cargas negativas presentes em sua superfície. Essa característica varia entre os solos, sendo dependente do conteúdo de argila, dos tipos de argila presentes e do conteúdo de matéria orgânica. Quanto maior o conteúdo de argila e de matéria orgânica, maior será a CTC de um solo (TAN, 1994). Segundo Stevenson (1994), de 20 % a 70 % da CTC da maior parte dos solos é devida à presença das substâncias húmicas coloidais. A **Tabela 15** apresenta as capacidades de troca dos principais tipos de argilominerais e das substâncias húmicas.

Tabela 15 – CTC de argilominerais e das substâncias húmicas

Coloides do solo	CTC (cmol_c/kg)
Vermiculita	100-150
Montmorillonita	80-150
Illita	10-40
Caulinita	3-15
Ácidos húmicos	500-1200
Ácidos fúlvicos	600-1500

Fonte: Adaptado de Stevenson (1994) e Tan (2014)

Já em meios com altos valores de pH, passam a ocorrer reações de complexação e quelação, podendo as substâncias húmicas formar complexos solúveis e insolúveis com metais, promovendo sua inativação no solo. As substâncias húmicas também têm capacidade de induzir reações de oxidação e redução no meio, atuando como doadoras de elétrons nos sistemas de oxirredução do solo (TAN, 2014).

Dessa forma, a presença das argilas e das substâncias húmicas no solo provê a este uma capacidade tampão, à medida que adsorvem vários compostos químicos, imobilizando-os ou precipitando-os em formas menos tóxicas, impedindo ainda que atinjam as águas subterrâneas. Assim, considera-se que a MO atua como um agente purificante, contribuindo para o aumento da qualidade dos solos e águas subterrâneas (TAN, 1994).

Com relação aos efeitos sobre as propriedades biológicas do solo, as substâncias húmicas servem como fonte de energia para organismos da macro e microfauna. A abundância e distribuição dos microrganismos, como as bactérias e fungos, e outros organismos da fauna, como as minhocas, são diretamente relacionadas ao conteúdo de húmus e de resíduos orgânicos no solo (STEVENSON, 1994).

4.3. Contaminação do solo por hidrocarbonetos de petróleo

O presente item tem por objetivo apresentar a questão da contaminação do solo por hidrocarbonetos de petróleo. Inicialmente, será realizada a caracterização geral dessas substâncias orgânicas à luz da bibliografia consultada, abordando sua definição, propriedades, mobilidade no solo e riscos ambientais e à saúde humana. Serão ainda apresentadas as estatísticas de contaminação do solo no Brasil, no Estado e no município de São Paulo, bem como a legislação relacionada ao assunto.

Os produtos de petróleo são soluções de hidrocarbonetos, ou seja, uma classe de compostos químicos que contém apenas os elementos carbono e hidrogênio. Os hidrocarbonetos são compostos por esses elementos em diferentes combinações, podendo os carbonos estar organizados em cadeia linear ou em estrutura ramificada. São obtidos a partir de reservatórios naturais de petróleo bruto, e apresentam, em sua estrutura, várias centenas de compostos químicos distintos (COLE, 1994). Essas misturas de compostos variam de acordo com a formação geológica e influenciam fortemente as propriedades dos produtos de petróleo (FINGAS, 2000).

Em geral, os hidrocarbonetos encontrados nesses produtos são caracterizados por sua estrutura. Essas estruturas são apresentadas na **Tabela 16**.

Tabela 16 – Principais grupos estruturais de hidrocarbonetos

Grupo	Subgrupo	Número de carbonos	Características	Exemplos
Alifáticos	Alcanos ou parafinas de cadeia linear ou ramificada (saturados)	3 a 12	Essa família de compostos representa 40 % a 70 % dos produtos de gasolina e 90 % a 100 % de todos os produtos de petróleo pesados. Baixa solubilidade em água, alta degradação por microrganismos do solo.	Metano, butano, propano, etano, etc.
	Alquenos/olefinas (insaturados)	4 a 7	Formação de ligações duplas entre os carbonos. Abundantes em gasolinas, maior solubilidade em água e mais tóxicos que os alcanos.	Cis-2-buteno, 1-penteno, cis-2-hexano, 2-metil-1-buteno, etc.
	Alquinos	3 a 4	Presença de uma ou mais ligações triplas entre os carbonos. Bastante reativos, não ocorrem na natureza. Importância na indústria petroquímica.	Propino, 1-butino, 2-butino, etc.
	Hidrocarbonetos cíclicos (cicloalcanos e cicloalquenos)	5 a 8	Formação de ciclos de carbonos.	Ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano,

Grupo	Subgrupo	Número de carbonos	Características	Exemplos
				ciclopenteno, ciclohexeno, etc.
Aromáticos	Alquilbenzenos	6 a 12	O protótipo para esta família é o benzeno. Seu anel aromático é bastante estável e inerte a muitos reagentes químicos, sendo mais resistente à oxidação. Os alquilbenzenos são derivados do benzeno a partir da substituição dos hidrogênios por outros grupos de átomos, como cloro ou metil.	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX); PCBs; etc.
	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH)	10 a 21	Presença de múltiplos anéis de benzeno. São de difícil remediação, pois não são bem degradados pela ação microbiana e são fortemente adsorvidos nas partículas do solo. Baixa mobilidade no solo e águas subterrâneas. São constituintes do óleo diesel.	Naftaleno, fenantreno, antraceno, pireno, criseno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, etc.
Compostos polares	Resinas e Asfaltenos	>30	São aqueles que apresentam carga molecular significativa, resultante de ligações com compostos como enxofre, nitrogênio e oxigênio.	Resinas: Tióis e decanomercaptanos. Asfaltenos: compostos polares de cadeia muito longa.

Fonte: Elaborado com base em Cole (1994) e Fingas (2000)

Com relação à obtenção dos produtos de petróleo, esta ocorre a partir do refino do petróleo bruto (**Figura 17**). O refino é um processo de destilação em que o petróleo é aquecido até a fase vapor e posteriormente condensado a um líquido. As primeiras frações são as de maior ebulição, representadas pelos hidrocarbonetos mais pesados, utilizados para a fabricação de lubrificantes e óleo de combustão. Em seguida, têm-se os de “meia destilação”, os hidrocarbonetos de querosene, utilizados para a fabricação de combustíveis pesados, diesel e combustível de aviação. Por fim, são obtidos os hidrocarbonetos na faixa C₄ a C₉, utilizados na formulação da gasolina. Os hidrocarbonetos mais leves são gases a temperatura ambiente, sendo coletados e utilizados como gás de aquecimento (COLE, 1994).

Figura 17 – Sequência de refino de petróleo e produtos obtidos (adaptado de Cole, 1994)

Dentre os produtos obtidos a partir do refino têm-se os combustíveis (gasolina, querosene, óleo diesel e óleo combustível), os lubrificantes e os produtos asfálticos. Com relação às propriedades físico-químicas, os produtos de petróleo apresentam características similares, sendo que as principais são: viscosidade, densidade, solubilidade, tensão interfacial, ponto de fulgor, ponto de fluidez e pressão de vapor.

A viscosidade é a resistência ao fluxo em um líquido. Quanto maior a viscosidade, menor a velocidade de fluxo do líquido no meio. A viscosidade do óleo é determinada pela quantidade de frações leves e pesadas que este contém (quanto maior a quantidade de componentes saturados, maior a viscosidade) e pela temperatura (quanto menor a temperatura, maior a viscosidade) (FINGAS, 2000).

A densidade é a massa de um dado volume de óleo e é usada para definir os óleos leves e pesados. A densidade também indica se uma partícula de óleo flutua ou afunda na água, aumentando com o tempo, conforme as frações mais leves evaporam. Outra medida de densidade é a gravidade específica (ou densidade relativa) que é a densidade relativa do óleo comparada com a da água a 15 ° C (FINGAS, 2000).

A solubilidade na água é a medida de qual a quantidade de óleo dissolve na coluna d'água em uma base molecular, sendo importante pelo fato de que as frações solúveis do óleo são geralmente tóxicas para a vida aquática. A tensão interfacial entre o óleo e a água é a força de atração ou repulsão entre as moléculas da superfície do óleo e da água. É um indicador da

velocidade e extensão da contaminação, devendo ser analisada juntamente à viscosidade (FINGAS, 2000).

O ponto de fulgor de um óleo é a temperatura em que o líquido libera vapor o suficiente para entrar em ignição quando exposto à chama. Um líquido é considerado inflamável quando seu ponto de fulgor é menor que 60 °C, sendo uma característica da maior parte dos produtos de petróleo, com exceção dos óleos pesados ou residuais (FINGAS, 2000).

O ponto de fluidez representa o ponto até o qual os combustíveis podem escoar a baixas temperaturas, sem cristalizar (PETROBRAS, 2013). Por fim, a pressão de vapor é a medida de como o óleo está particionado nas fases líquida e gasosa, ou quanto vapor existe no espaço acima de uma dada quantidade de óleo a certa temperatura, sendo alterada conforme este envelhece (FINGAS, 2000).

Os produtos de petróleo, como os óleos e combustíveis (gasolina, diesel e querosene), são geralmente caracterizados como líquidos leves em fase não aquosa (*Light Non-Aqueous Phase Liquids* – LNAPL), sendo imiscíveis e menos densos que a água. As propriedades físicas dos LNAPL são influenciadas por seu peso molecular, sendo que, quanto maior a massa molecular, menor a solubilidade e maior a viscosidade do composto (CL:AIRE, 2014).

A mobilidade dos LNAPL no solo é influenciada pela quantidade liberada e pela viscosidade do material, estando associada às características físico-químicas do contaminante; propriedades geológico-geotécnicas e condições pedológicas, hidrogeológicas e climáticas da área. As substâncias podem estar presentes na subsuperfície nas fases imiscível (fase livre e fase residual), dissolvida, adsorvida e vapor (CL:AIRE, 2014; COLE, 1994).

As principais características dos solos relacionadas ao movimento dos contaminantes são a porosidade, que representa a quantidade de poros em relação ao volume total do material; a permeabilidade, que é uma medida da capacidade do solo em transmitir fluidos; e a área de superfície dos grãos do solo (COLE, 1994). Quanto maior a porosidade e permeabilidade, maior a movimentação dos LNAPL no solo, e, quanto maior a área de superfície dos grãos, maior será sua adsorção nas partículas do solo.

A avaliação da presença de hidrocarbonetos de petróleo no solo pode se dar por diferentes métodos, sendo o mais comum a análise dos TPH, definidos pela quantidade mensurável de hidrocarbonetos provenientes de petróleo em um determinado ambiente. Porém, a avaliação dos efeitos à saúde devido à exposição aos TPH se dá por meio do estudo de seus

componentes individualmente (ATSDR, 1999). A **Tabela 17** apresenta as frações do TPH definidas pela ATSDR e seus compostos representativos, bem como os efeitos à saúde relacionados a cada um deles.

Tabela 17 – Principais efeitos à saúde relacionados às frações componentes dos TPH

Fração química (em número de carbono equivalente – CE) ¹	Compostos representativos	Efeitos à saúde
Aromáticos	EC ₆ – EC ₉	BTEX
	EC _{>9} – EC ₁₆	Isopropil benzeno, naftaleno
	EC _{>16} – EC ₃₅	Fluoreno, fluoranteno, benzo(a)pireno (PAHs)
Alifáticos	EC ₅ – EC ₈	n-Hexano
	EC _{>8} – EC ₁₆	Combustíveis de aviação, querosene
	EC _{>16} – EC ₃₅	Óleos minerais

¹O número de carbono equivalente é baseado nos tempos de retenção equivalentes numa coluna de cromatografia gasosa por ponto de ebulição

Fonte: Adaptado de ATSRD (1999)

Com relação à contaminação dos solos e águas subterrâneas por hidrocarbonetos de petróleo no Estado de São Paulo, esta se dá principalmente a partir da atividade de armazenamento, distribuição e comercialização de produtos de petróleo, por postos e retalhistas de combustíveis, bem como por atividades industriais. Tais atividades foram classificadas como fontes de poluição pelo Decreto n° 47.397, de 04 de dezembro de 2002, sendo sujeitas à obtenção de licenças prévia, de instalação e operação. De acordo com CETESB (2017), o Estado apresentava, no final do referido ano, um total de 5.942 áreas contaminadas cadastradas, sendo 4.284 (72,1 %) representadas por postos de combustíveis.

4.4. Interações entre o solo, a matéria orgânica e os microrganismos na degradação de hidrocarbonetos de petróleo

O presente item trata dos mecanismos de interação entre os poluentes orgânicos e o solo, com destaque para os efeitos da presença de matéria orgânica e dos microrganismos na degradação de contaminantes.

Como apresentado anteriormente, os hidrocarbonetos de petróleo, quando liberados no solo, podem migrar de diversas maneiras em subsuperfície. De acordo com Wong et al. (1997), esta migração pode ser dividida em três estágios: infiltração através da zona vadosa, dispersão no lençol freático e estabilização na zona capilar. Além dos materiais presentes em subsuperfície, a taxa de liberação e volume liberado são fatores que afetam o espalhamento lateral do contaminante.

Após a liberação no solo, os contaminantes podem estar presentes em subsuperfície nas seguintes formas: fase vapor, fase livre, fase adsorvida e fase aquosa ou dissolvida (COLE, 1994). A **Tabela 18** apresenta a distribuição dos hidrocarbonetos de petróleo em subsuperfície, de acordo com sua partição em diferentes fases.

Tabela 18 – Distribuição dos hidrocarbonetos em subsuperfície

Substância	Adsorção às partículas do solo (%)	Volatilização (%)	Solubilização em água subterrânea (%)
Aromáticos	Benzeno	5	60
	Tolueno	5	75
	Etilbenzeno	20	60
	Xilenos	15	55
Alifáticos	n-Pentano	<1	95
	iso-Pentano	<1	95
	n-Hexano	<1	95
	n-Heptano	<1	95
	Ciclohexano	1	90
PAHs	Naftaleno	60	10
	Benzo(a)pireno	100	0
	Antraceno	100	0
	Fenantreno	90	3
Álcools	Metanol	0	2
	Etanol	0	2
	Fenol	9	>1

Fonte: Cole (1994)

A atenuação dos poluentes no solo pode ocorrer a partir de diversos processos, sejam eles físico-químicos ou biológicos (**Figura 18**). Dentre os processos físico-químicos de transferência de massa, tem-se a sorção; a dissolução e precipitação; as reações ácido-base; as reações de oxirredução; a hidrólise/substituição; e as reações de complexação/especiação.

Entre os processos biológicos têm-se as reações de oxirredução e transformações biológicas (YONG e MULLIGAN, 2004). Tais processos não ocorrem de forma isolada, mas atuam de forma integrada na redução das concentrações de contaminantes no solo.

Figura 18 – Interações e processos envolvidos na atenuação de contaminantes no solo (YONG e MULLIGAN, 2004)

Para a degradação de hidrocarbonetos de petróleo, dentre os processos abióticos, destacam-se as reações de oxirredução. Essas reações ocorrem quando no solo quando há a presença de aceptores de elétrons, como O_2 , Fe (III) e Cu (III). Os argilominerais podem atuar como agentes oxidantes, sendo que seus elementos estruturais, como Al, Fe, Zn e Cu podem transferir elétrons para o oxigênio adsorvido na superfície dos minerais. Estes, por sua vez, podem ser liberados como radicais hidroperoxila ($-OOH$), funcionando como aceptores de elétrons dos poluentes orgânicos (YONG e MULLIGAN, 2004).

Com relação à biodegradação de poluentes no solo, esta é definida por Alexander (1999) como a redução biologicamente catalisada da complexidade de substâncias químicas. Ainda, a biodegradação dos produtos de petróleo pelos microrganismos é definida, por Englert et al. (1992), como a modificação ou decomposição da substância para a produção de células microbianas e dióxido de carbono.

No caso dos contaminantes orgânicos, a biodegradação leva à conversão de elementos como C, N, P e S em produtos inorgânicos, em um processo conhecido como mineralização. Existem algumas condições necessárias para a ocorrência da biodegradação no solo, as quais são apresentadas abaixo:

- Deve existir um organismo que apresente as enzimas necessárias para que a biodegradação ocorra;
- Esse organismo deve estar presente no ambiente em que a substância química está ocorrendo;
- A substância deve estar acessível ao organismo que contém as enzimas;
- Se a enzima em questão é extracelular, as ligações promovidas por ela devem estar expostas para que o catalisador funcione;
- Se a enzima for intracelular, a molécula de contaminante deve penetrar a superfície da célula do organismo, até a área interna de ação da enzima; e
- As condições ambientais devem permitir a proliferação de organismos potencialmente ativos na degradação (ALEXANDER, 1999).

Antes do início da degradação de poluentes orgânicos, há a denominada fase de aclimação, que é o período entre a liberação do contaminante no meio e a detecção da diminuição de sua concentração. Dentre os fatores que afetam a aclimação estão a temperatura, o pH, a aeração e a concentração de nutrientes, como nitrogênio e fósforo. Para os hidrocarbonetos aromáticos, essa fase dura aproximadamente de 10 a 30 horas (ALEXANDER, 1999).

A biodegradação de contaminantes orgânicos é afetada por diversos parâmetros, como a alta concentração de substâncias tóxicas, que impede a proliferação de microrganismos; a falta de nutrientes para o crescimento microbiano; a baixa concentração do substrato (no caso, o contaminante orgânico), impedindo a replicação dos organismos que contêm as enzimas; e o substrato não estar presente em uma forma disponível aos microrganismos. Nesse cenário, a biodisponibilidade do contaminante é um conceito importante, sendo influenciada pelos processos de sorção que ocorrem no meio (ALEXANDER, 1999).

Os processos de sorção (absorção e adsorção) de poluentes orgânicos no meio são influenciados pelo tipo e concentração do soluto, o tipo e quantidade de minerais de argila no solo, quantidade de matéria orgânica, pH, temperatura, tipo de poluente, tipo de cátion que

satura as argilas (íons de Fe, Ca ou H) e capacidade de troca catiônica e superfície específica das argilas. A maior parte dos processos de sorção ocorre na superfície dos argilominerais e substâncias húmicas, pois estas possuem maior área superficial por unidade de massa (ALEXANDER, 1999).

De modo geral, argilas complexas contendo álcalis e conhecidas como argilas 2:1 (esmectitas, illitas, montmorilonitas, etc.), apresentam maior capacidade de adsorção das substâncias orgânicas, pois suas características expansivas permitem a sorção em suas superfícies internas e externas. Além disso, quanto maior a capacidade de troca catiônica das argilas, maior sua capacidade de afetar a biodegradação de contaminantes orgânicos (ALEXANDER, 1999). A interação entre os argilominerais e os poluentes pode ocorrer por meio de alguns mecanismos, sendo eles: forças de London-van der Waals, ligações de pontes de hidrogênio, transferência de cargas, trocas de íons e ligantes e quimissorção (**Figura 19**) (YONG e MULLIGAN, 2004).

Figura 19 – Mecanismos de interação entre os poluentes orgânicos e as partículas de argila (adaptado de YONG e MULLIGAN, 2004)

A fração orgânica do solo é responsável pela sorção de várias substâncias, principalmente aquelas hidrofóbicas. Como coloides, os argilominerais e a matéria orgânica no solo apresentam superfície carregada negativamente, atraindo moléculas que se encontram positivamente carregadas nos valores de pH prevalentes no meio. Além disso, as propriedades

adsorptivas dos colóides os permitem transportar contaminantes de baixa solubilidade, como é o caso dos hidrocarbonetos de petróleo (ALEXANDER, 1999; STEVENSON, 1994).

A sorção preferencial dos contaminantes às superfícies orgânicas ou inorgânicas é determinada pelas propriedades do sorvente e pelas características químicas do poluente. As moléculas catiônicas podem ser adsorvidas pelos argilominerais, pelas substâncias húmicas ou por ambos, enquanto as moléculas aniônicas são principalmente retidas pelas superfícies orgânicas. Para as substâncias orgânicas não iônicas, o principal sorvente é a matéria orgânica presente no solo (ALEXANDER, 1999). Nesse ponto, destaca-se que a capacidade de troca da matéria orgânica no solo aumenta significativamente com o aumento de pH do meio (STEVENSON, 1994).

De acordo com Senesi (1998), as substâncias húmicas presentes na matéria orgânica podem interagir e afetar o comportamento dos poluentes orgânicos no solo, por meio de processos como a adsorção e particionamento, solubilização e efeitos catalíticos e de fotossensibilização. Esses processos geram efeitos sobre a imobilização e acumulação, mobilidade e transporte, biodegradação e detoxificação, biodisponibilidade e fitotoxicidade, bioacumulação e persistência das substâncias químicas orgânicas no meio.

Com relação à retenção das moléculas orgânicas poluentes pelo húmus no solo, de acordo com Alexander (1999), existem duas visões sobre sua forma de ocorrência. A primeira é de que as moléculas são concentradas na superfície exterior ou entre os poros de um sólido, onde são sorvidas por forças físicas ou químicas. A segunda é de que as moléculas em questão são distribuídas em todo o volume da matéria orgânica. Essas duas visões resultam em diferentes implicações sobre a disponibilidade das substâncias orgânicas para degradação pelos microrganismos.

A susceptibilidade dos produtos de petróleo à degradação depende de seu tipo e do tamanho de suas cadeias, sendo que, quando maior o peso molecular, maior a resistência à biodegradação (ENGLERT et al., 1992). Além disso, outro fator que afeta a suscetibilidade à degradação é a presença de aditivos nos produtos de petróleo, como detergentes, solventes, dispersantes, biocidas, entre outros, que possuem várias estruturas químicas diferentes. De forma geral, a biodegradação dos produtos de petróleo é descrita pela seguinte equação (WIEDEMEIER et al., 2007):

Microrganismos + Doador de elétrons + Aceptor de elétrons + nutrientes →
Subprodutos metabólicos + Energia + Microrganismos

Os solos apresentam, naturalmente, populações microbianas capazes de degradar os produtos de petróleo, com destaque para as bactérias e fungos, cujos principais gêneros são listados na **Tabela 19**.

Tabela 19 – Principais gêneros de bactérias e fungos degradadores de hidrocarbonetos no solo

Bactérias	Fungos
<i>Achromobacter</i>	<i>Acremonium</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Aspergillus</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Aureobasidium</i>
<i>Arthrobacter</i>	<i>Beauveria</i>
<i>Bacillus</i>	<i>Botrytis</i>
<i>Brevibacterium</i>	<i>Candida</i>
<i>Chromobacterium</i>	<i>Chrysosporium</i>
<i>Corynebacterium</i>	<i>Cladosporium</i>
<i>Cytophaga</i>	<i>Cochliobolus</i>
<i>Erwinia</i>	<i>Cylindrocarpon</i>
<i>Flavobacterium</i>	<i>Debaryomyces</i>
<i>Micrococcus</i>	<i>Fusarium</i>
<i>Mycobacterium</i>	<i>Geotrichum</i>
<i>Nocardia</i>	<i>Gliocladium</i>
<i>Proteus</i>	<i>Graphium</i>
<i>Pseudomonas</i>	<i>Humicola</i>
<i>Sarcina</i>	<i>Monilia</i>
<i>Serratia</i>	<i>Mortierella</i>
<i>Spirillum</i>	<i>Paecilomyces</i>
<i>Streptomyces</i>	<i>Penicillium</i>
<i>Vibrio</i>	<i>Phoma</i>
<i>Xanthomonas</i>	<i>Rhodotorula</i>
	<i>Saccharomyces</i>
	<i>Scolecobasidium</i>
	<i>Sporobolomyces</i>
	<i>Sporotrichum</i>
	<i>Spicaria</i>
	<i>Tolypocladium</i>
	<i>Torulopsis</i>
	<i>Trichoderma</i>
	<i>Verticillium</i>

Fonte: Englert et al. (1992)

As principais bactérias degradadoras de hidrocarbonetos no solo são: *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Alcaligenes*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Micrococcus*, *Nocardia* e *Mycobacterium*. Dentre os fungos, os principais são: *Trichoderma*, *Penicillium*, *Aspergillus* e *Mortierella* (ENGLERT et al., 1992). A biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo ocorre principalmente por meio do metabolismo primário, no qual as substâncias orgânicas são utilizadas como substrato de crescimento, sendo que a degradação produz energia necessária ao organismo (WIEDEMEIER et al., 2007).

O metabolismo microbiano é catabolizado pelas enzimas, por meio de três mecanismos principais: respiração aeróbia, respiração anaeróbia e fermentação. Na respiração aeróbia, os microrganismos utilizam o oxigênio molecular como aceptor de elétrons para oxidar os produtos de petróleo em dióxido de carbono e água (ENGLERT et al., 1992). A degradação aeróbia, a qual será considerada no presente trabalho, é representada pela seguinte equação:

A **Tabela 20** apresenta os principais tipos de hidrocarbonetos sujeitos à degradação por respiração aeróbia, anaeróbia e fermentação.

Tabela 20 – Grupos de hidrocarbonetos sujeitos à biodegradação

Tipo de substrato	Respiração aeróbia	Respiração anaeróbia	Fermentação
Alcanos de cadeia linear	X	X	X
Alcanos de cadeia ramificada	X	X	X
Álcoois	X	X	
Aldeídos, cetonas	X	X	
Ácidos carboxílicos	X	X	
Alcanos cíclicos	X		X
Aromáticos não halogenados	X	X	
Fenóis	X	X	X
Hidrocarbonetos policíclicos com dois ou três anéis	X		

Fonte: Adaptado de Riser-Roberts (1998)

Existem vários fatores que afetam os processos de biodegradação. Esses fatores devem ser adequados de forma a neutralizar os efeitos da Lei de Liebig ou lei do mínimo. Segundo ela, a velocidade de um processo biológico, como o crescimento ou o metabolismo, é limitada pelo fator presente em menor nível (ENGLERT et al., 1992). Os principais fatores limitantes são: fonte de nutrientes, temperatura, pH e umidade. Além destes, a degradação microbiana é afetada pela toxicidade, estrutura molecular do hidrocarboneto e cometabolismo.

De acordo com Englert et al. (1992), a maior parte dos microrganismos no solo são heterotróficos, utilizando os materiais orgânicos presentes como fonte de nutrientes e energia. O crescimento microbiano depende da presença de macro e micronutrientes, como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, manganês, entre outros. Estes, juntamente à presença de oxigênio, apresentam efeito significativo sobre a biodegradação de hidrocarbonetos.

Nesse ponto, destaca-se o processo de cometabolismo, caracterizado pela oxidação de um substrato por microrganismos sem que este seja utilizado como fonte de carbono e energia, dependendo da utilização de substâncias capazes de promover o crescimento microbiano (HORVATH, 1972). No caso da degradação de contaminantes, estes seriam transformados mesmo na impossibilidade de servirem como fonte energética para os microrganismos, requerendo a presença de outros compostos para tal, como a matéria orgânica no solo (EL MAHDI e AZIZ, 2017).

Quanto aos fatores físicos, a faixa de temperatura ideal para a degradação de hidrocarbonetos pelas bactérias aeróbias é de 15°C a 30°C, sendo que um aumento de 10 °C na temperatura dobra a taxa de crescimento dos microrganismos. O pH ideal varia de 6 a 8 e a umidade, de 50 % a 70 % da capacidade de campo (ENGLERT et al., 1992; YONG e MULLIGAN, 2004).

A concentração do contaminante também é um fator importante a ser considerado, já que altas concentrações podem, por um lado, levar a uma maior degradação por causa da diminuição do tempo de aclimação e rápido aumento na população microbiana, ou, por outro lado, ser tóxicas aos microrganismos (ENGLERT et al., 1992). Ainda, a presença de outras substâncias, como alguns metais, pode representar um impedimento ao crescimento microbiano (YONG e MULLIGAN, 2004).

Por fim, a degradação dos contaminantes no solo depende de sua disponibilidade aos microrganismos, sendo afetada por seu grau de solubilização. Isso ocorre pelo fato de que a ação enzimática depende da entrada da molécula na célula microbiana pelo transporte por água. Dessa forma, moléculas muito grandes apresentam maior dificuldade de degradação, pois possuem menor solubilidade em água e podem conter fatores estruturais que inibem o metabolismo (YONG e MULLIGAN, 2004).

Ainda, a disponibilidade do contaminante aos microrganismos depende de seu grau de adsorção às partículas do solo e à matéria orgânica, que apresentam altas capacidades de adsorção. De acordo com Alexander (1999), as moléculas orgânicas podem formar complexos com as substâncias húmicas no solo, sendo resistentes à ação dos microrganismos para sua degradação. Assim, a matéria orgânica no solo pode, por um lado, facilitar a degradação dos hidrocarbonetos a partir do fornecimento de fonte de carbono e energia para o crescimento dos microrganismos e, por outro lado, dificultar a biodegradação a partir da adsorção das moléculas orgânicas em sua superfície.

4.5. Remediação verde, remediação sustentável e biorremediação

De acordo com Holland (2011), os processos de remediação de áreas contaminadas têm por objetivo reduzir ou gerir os riscos apresentados pelas substâncias poluentes à saúde humana e ao ambiente, por meio da remoção, controle ou degradação destas no solo, sedimentos e águas superficiais e subterrâneas.

Os projetos de remediação consistem em múltiplos estágios, incluindo o planejamento, investigação, avaliação e seleção de alternativas de remediação, projeto, construção e implementação da alternativa escolhida e subsequente operação, manutenção e monitoramento na área (ITRC, 2011).

Tais projetos são submetidos a regulamentações legais, que abordam as questões de contaminação a partir de dois pontos de vista: o do impacto à saúde humana e à qualidade ambiental e o do planejamento espacial, como no caso da regeneração de áreas para novos usos (VEGTER et al., 2002).

As tecnologias de remediação utilizadas são, geralmente, intensivas no uso de energia, podendo causar a emissão de novos poluentes e impactos nas comunidades do entorno, gerando efeitos em longo prazo. Porém, recentemente, tem-se percebido a necessidade de que a remediação seja conduzida de forma ambientalmente, economicamente e socialmente sustentável (HOLLAND, 2011).

A partir dessa necessidade, nos últimos anos, diversas iniciativas têm buscado difundir e aplicar os princípios do desenvolvimento sustentável à gestão de áreas contaminadas (RIZZO et al., 2016), apresentadas na **Tabela 21**. Ainda, considerando esse cenário, a **Figura 20** descreve as fases de evolução e maturação da indústria de remediação, passando do descarte de substâncias perigosas na década de 1960, para a utilização de tratamentos intensivos na década de 1990 e a utilização de métodos sustentáveis nos anos 2000.

Tabela 21 – Principais iniciativas de aplicação da sustentabilidade na gestão de áreas contaminadas

Iniciativa	Ano de estabelecimento	Participantes
<i>Common Forum on Contaminated Land</i>	1994	Legisladores, reguladores e consultores técnicos de autoridades ambientais em Estados membros da União Europeia e países da Associação Europeia de Livre Comércio
<i>Network for Industrially Contaminated Land in Europe (NICOLE)</i>	1996	108 membros representando o setor industrial, de prestação de serviços (consultorias) e academia, agências ambientais e centros de pesquisa
<i>Contaminated Land: Applications in Real Environments (CL:AIRE)</i>	1999	Empresas, agências ambientais, universidades e centros de pesquisa.

Iniciativa	Ano de estabelecimento	Participantes
<i>Sustainable Remediation Forum (SURF)</i>	2006	Grupos estabelecidos nos Estados Unidos, Austrália, Nova Zelândia, Brasil, Canadá, Colômbia, Taiwan, Holanda e Reino Unido
<i>SustRem</i> – conferências internacionais dedicadas à remediação sustentável	2009	-
<i>International Organization on Standardization – ISO</i> (grupo de trabalho em remediação sustentável)	2012	Especialistas da Austrália, Áustria, França, Alemanha, Itália, Japão, Holanda, Suécia e Reino Unido

Fonte: Elaborado com base em Rizzo et al. (2016), SURF (2017), NICOLE (2015), Common Forum (2017), CL:AIRE (2017) e Nathanail (s.d.)

Figura 20 – Fases de evolução e maturação da indústria de remediação (adaptado de Ellis e Hadley, 2009)

4.5.1. Remediação verde e sustentável

A remediação verde é um conceito criado pela USEPA, definido como a “prática de considerar todos os efeitos ambientais de implementação das alternativas e incorporar opções para maximizar os benefícios ambientais líquidos das ações de remediação” (USEPA, 2008, p.1).

O conceito tem por objetivo reduzir a pegada ecológica da remediação, representada pela demanda sobre o ambiente causada por esse processo, procurando reduzir o potencial de efeitos danosos, como poluição do ar, desbalanceamento do ciclo hidrológico, erosão do solo, redução da diversidade ecológica e emissão de gases de efeito estufa (USEPA, 2008).

A implementação da remediação verde ocorre a partir da seleção das melhores práticas de gestão (*best management practices* – BMPs), que complementam o processo utilizado para seleção das alternativas de remediação mais adequadas aos objetivos específicos de cada área (USEPA, 2008).

As BMPs podem ser incorporadas em todas as fases da remediação e auxiliam no balanceamento de elementos-chave da sustentabilidade, como a conservação de recursos, quantidade de materiais extraídos, processados ou dispostos e energia utilizada, por massa de contaminante tratado (USEPA, 2008).

A remediação sustentável se refere a uma avaliação integrada dos impactos ambientais, econômicos e sociais das atividades de remediação (ITRC, 2011). De acordo com Bardos (2014, p.24), esse conceito é baseado na “obtenção de um benefício líquido global em uma série de preocupações ambientais, econômicas e sociais que se julga ser representativas da sustentabilidade”.

A remediação sustentável engloba a remediação verde, mas vai além dela (RIZZO et al., 2016). O segundo conceito representa a prática de implementar as ações de remediação de uma forma mais adequada ambientalmente, por meio, por exemplo, da substituição de combustíveis e utilização de fontes de energia alternativas. Porém, o projeto básico de remediação não é alterado e nem se considera se a ação de remediação produzirá impacto positivo ou negativo sobre o ambiente (HADLEY e HARCLERODE, 2015).

Já a remediação sustentável apresenta uma visão mais holística sobre os benefícios e impactos da remediação, considerando o balanceamento dos aspectos ambientais, econômicos e sociais na seleção de alternativas e desenvolvimento do projeto de remediação. A **Tabela 22** apresenta os indicadores para a avaliação da sustentabilidade de alternativas de remediação, desenvolvidos por CL:AIRE (2010).

Tabela 22 – Categorias de indicadores para avaliação da sustentabilidade de alternativas de remediação

Ambiental	Social	Econômico
<ul style="list-style-type: none"> - Impactos no ar (incluindo as mudanças climáticas); - Impactos no solo; - Impactos na água; - Impactos na ecologia; - Utilização de recursos naturais e geração de resíduos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Impactos na saúde e segurança humana; - Considerações éticas e de equidade; - Impactos em bairros ou regiões; - Envolvimento e satisfação da comunidade; - Conformidade com objetivos e estratégias estabelecidos pela legislação; - Incertezas e evidências. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custos e benefícios econômicos diretos e indiretos; - Geração de empregos e ganho de capital; - Vida útil e riscos do projeto; - Flexibilidade do projeto.

Fonte: CL:AIRE (2010)

Foram definidos seis princípios básicos associados à remediação sustentável, que devem ser considerados no projeto, implementação e monitoramento das alternativas implantadas, sendo os seguintes: proteção da saúde humana e do ambiente; práticas de trabalho seguras; tomada de decisão baseada em evidências claras, consistentes e reproduzíveis; manutenção de

registros e relatórios transparentes; boa governança e envolvimento de *stakeholders*; e utilização de dados científicos confiáveis (CL:AIRE, 2010).

A adoção de práticas de remediação sustentável apresenta diversos benefícios, tais como a maximização do valor dos trabalhos de remediação, por meio da otimização do custo-benefício; redução de custos de implementação, por meio da seleção das melhores práticas de gestão; gestão efetiva dos riscos à saúde humana e ao ambiente; minimização dos impactos da remediação no ambiente e comunidades do entorno; impactos positivos nas relações públicas, por meio da demonstração de responsabilidade corporativa ambiental e social; fortalecimento do processo de tomada de decisão; e contribuição ao desenvolvimento sustentável (CL:AIRE, 2010).

4.5.2. Biorremediação e oportunidades de utilização do composto

A biorremediação pode ser definida como o uso de tratamentos biológicos para a remediação de áreas contaminadas, geralmente aproveitando os processos metabólicos naturais das plantas e microrganismos para estabilizar ou degradar os contaminantes. Esta pode ser utilizada para o tratamento de solos contaminados por diversos tipos de poluentes, como PAH, pentaclorofenol (PCP), TPH, BTEX e trinitrotolueno (TNT) (COMPOST FOR SOILS, 2011).

De acordo com Mudhoo e Mohee (2012), a biorremediação tem sido cada vez mais reconhecida como uma técnica sustentável alternativa aos métodos convencionais de remediação de áreas contaminadas. Os métodos, classificados como *in situ* e *ex situ*, são aceitos como ambiental e economicamente viáveis para a descontaminação de ambientes poluídos.

Dentre os métodos *ex-situ*, que são aqueles que envolvem a remoção do contaminante da área fonte para o tratamento, tem-se as biopilhas, biorreatores, compostagem, *landfarming*, digestão anaeróbia e biosorção. Dentre os métodos *in situ*, que envolvem o tratamento da contaminação no local em que ocorre, tem-se a bioestimulação, bioaugmentação, *bioventing*, atenuação natural e fitorremediação (MUDHOO e MOHEE, 2012).

A biorremediação oferece diversas vantagens sobre as técnicas convencionais de remediação, como a possibilidade de realização no próprio local, eliminando custos de transporte; possibilidade de continuidade de utilização da área durante o processo de

descontaminação; pode ser integrada com outras técnicas, para o tratamento de contaminações complexas (MUDHOO e MOHEE, 2012).

Como apontado por Mudhoo e Mohee (2012) um dos fatores que tem se observado como tendência na biorremediação é a utilização de resíduos vegetais, que podem ser recuperados em produtos úteis e de grande valor biotecnológico, como o composto orgânico, por meio do processo de compostagem. CL:AIRE (2008) indica que há um grande potencial para o uso de composto na regeneração de *brownfields*, sendo que tanto os solos remediados quanto os solos contaminados são beneficiados pela adição desse material.

De acordo com USEPA (1998), a compostagem é um dos principais métodos para estabilização dos resíduos orgânicos, como os resíduos orgânicos domiciliares e os resíduos de poda e jardim. Esse processo e seu produto estabilizado, o composto, são considerados como uma tecnologia direta e de baixo custo para o tratamento de solos contaminados com compostos orgânicos, como hidrocarbonetos, solventes e pesticidas, e inorgânicos, como os metais tóxicos.

Os principais benefícios do processo de compostagem e da utilização do composto gerado, segundo USEPA (1998), são:

- Os resíduos orgânicos nos aterros sanitários geram metano, um gás com alto potencial de efeito estufa. A compostagem de restos de comida e outros resíduos orgânicos promove a redução significativa das emissões de metano nos aterros;
- A utilização de composto reduz e, em alguns casos, elimina a necessidade de utilização de fertilizantes químicos;
- A aplicação de composto na agricultura promove maiores rendimentos das culturas agrícolas;
- O composto pode auxiliar nos esforços de reflorestamento, restauração de áreas alagadas e revitalização de habitats, por meio da melhoria de solos contaminados e compactados;
- O composto pode ser utilizado para remediação de solos contaminados por resíduos perigosos de uma forma economicamente viável;
- O composto pode capturar e destruir 99,6 % de compostos orgânicos voláteis no ar; e
- A utilização de composto, quando possível, representa economia de recursos em relação às tecnologias convencionais de remediação de solo, água e ar contaminados.

A adição de composto maturo aos solos acelera a degradação de contaminantes orgânicos pelas plantas e microrganismos, bem como auxilia no estabelecimento e crescimento de plantas em solos tóxicos. Além disso, os custos dessa prática são bastante inferiores aos métodos de tratamento convencionais (USEPA, 1998).

Isso ocorre pelo fato de que o composto apresenta uma alta diversidade microbiana, com populações muito maiores do que aquelas encontradas em solos contaminados (**Tabela 23**). Dessa forma, como os microrganismos são os principais agentes de decomposição dos contaminantes orgânicos, o aumento da densidade e diversidade microbiana pode acelerar a degradação dos mesmos (USEPA, 1998).

Tabela 23 – Populações microbianas em diferentes tipos de solo e em composto maturo de resíduos de poda

Material	Bactérias (milhões por grama em peso seco)	Fungos (milhares por grama em peso seco)
Solo fértil	6 a 46	9 a 46
Solo recentemente recuperado após mineração	19 a 170	8 a 97
Solo silto-argiloso contaminado com pesticidas	19	6
Composto maturo	417	155

Fonte: USEPA (1998)

Além disso, durante o processo de compostagem, os materiais utilizados, que geralmente contêm carbono na forma de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina, são degradados a um composto final com aproximadamente 25 % do conteúdo de carbono inicial, na forma de substâncias húmicas altamente estabilizadas. O conteúdo de matéria orgânica varia de 30 % a 50 % em peso seco, sendo o restante representado por minerais. Essa combinação de alto conteúdo de carbono e presença de uma variedade de minerais provê ao composto uma excelente capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (USEPA, 1998).

A utilização de composto para a remediação de áreas contaminadas pode ser realizada por meio da adaptação das técnicas de *landfarming* e compostagem. O sistema de *landfarming* é bastante utilizado para a degradação de hidrocarbonetos no solo, consistindo na distribuição do solo contaminado sobre um substrato preparado, com a adição de nutrientes, irrigação e revolvimento periódico para promover a aeração (LEO et al., 2014). Esse sistema é também eficiente na remoção de compostos de petróleo voláteis e semi-voláteis, sendo que seu custo é geralmente baixo, em comparação com outras alternativas de tratamento (ENGLERT et al., 1992).

A compostagem é um sistema de biorremediação similar ao *landfarming*, mas inclui a adição de melhoradores do solo (como o composto) para fornecimento de energia para o crescimento microbiano e degradação dos produtos de petróleo. O melhorador é adicionado para aumentar a permeabilidade e melhorar a textura do solo, melhorar a transferência de oxigênio e prover energia para o estabelecimento da população microbiana (ENGLERT et al., 1992).

Como destacado por Englert et al. (1992), a proporção adequada entre o solo contaminado, umidade, nutrientes e os melhoradores do solo é crítica para o estabelecimento de um sistema que satisfaça as necessidades energéticas e otimize a eficiência de biorremediação. Dessa forma, testes em escala laboratorial e testes piloto no campo são essenciais para determinar as proporções apropriadas para otimizar a eficiência do tratamento.

O processo de compostagem reduz o tempo necessário para biorremediação, comparado às técnicas de *landfarming* e biopilhas (Englert et al., 1992). Pode ser também utilizado o sistema de co-compostagem, que envolve a mistura dos solos contaminados com composto maturo ou em maturação, em leiras reviradas periodicamente ou biopilhas (COMPOST FOR SOILS, 2011).

De acordo com o estudo realizado por CL:AIRE (2008), entre os anos de 2006 e 2010, mais de 100.000 toneladas de composto poderiam ser utilizadas para a regeneração e recuperação de *brownfields* e áreas órfãs em todo o Reino Unido. Observa-se também um grande potencial na utilização de composto para essa finalidade no Brasil, devido ao grande volume de resíduos orgânicos gerados anualmente, tanto nas áreas urbanas quanto pelas atividades agrícolas.

4.5.2.1. Cenário no Brasil para os RSU

Segundo dados da ABRELPE (2016), o Brasil gerou, no ano de 2016, um total de 78,3 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU). Considerando-se que 51,4 % dos RSU gerados são orgânicos (BRASIL, 2011), tem-se aproximadamente 40 milhões de toneladas de resíduos sólidos orgânicos geradas anualmente no país, considerando-se somente os RSU.

Além disso, há a geração de resíduos orgânicos nas atividades agrosilvopastoris. Com relação aos resíduos vegetais, observou-se, no ano de 2009, a geração de aproximadamente

291 milhões de toneladas de resíduos orgânicos provenientes da agroindústria associada à agricultura (culturas de soja, milho, cana-de-açúcar, arroz, trigo, feijão, banana, laranja, entre outras); e 85,5 milhões de m³ de resíduos orgânicos associados à atividade florestal (colheita e processamento mecânico) (BRASIL, 2011).

Com relação à destinação final dos RSU, dados do SNIS (2018) mostram que apenas 0,2 % dos RSU são destinados a unidades de compostagem no Brasil, sendo que 78,9 % são destinados a aterros sanitários, lixões e aterros controlados, conforme **Figura 21**.

Figura 21 – Destinação final dos RSU em 2016 (SNIS, 2018)

Considerando esse cenário, a Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS (Lei nº 12.305/2010) coloca como destinação final ambientalmente adequada dos resíduos a reutilização, reciclagem, compostagem e recuperação e aproveitamento energético, tendo por objetivo a disposição final apenas dos rejeitos. Coloca ainda a responsabilidade do titular dos serviços públicos de limpeza urbana em implantar sistemas de compostagem para resíduos sólidos orgânicos e articular com os agentes econômicos e sociais as formas de utilização do composto produzido.

Seguindo essas diretrizes, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2011) tem por estratégia a promoção de ações de educação ambiental especificamente aplicadas à compostagem, incentivando a prática da separação correta dos resíduos orgânicos e assegurando recursos para capacitação da sociedade na diminuição da geração desses resíduos, prática da compostagem e geração de renda por meio da comercialização do composto.

Dessa forma, percebe-se uma grande oportunidade de compostagem dos resíduos orgânicos no Brasil, sendo a remediação de áreas contaminadas uma das formas de utilização

do composto produzido. Essa prática, além de cumprir com um dos objetivos estabelecidos pela PNRS, contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa e de líquidos percolados nos aterros sanitários, controlados e lixões; constitui-se como uma fonte de geração de renda; diminui os custos e impactos ambientais associados aos processos de remediação; e promove a reciclagem dos nutrientes e restauração da estrutura do solo, reduzindo os impactos causados pelas ações antrópicas.

4.5.3. Remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos com composto orgânico

A utilização de composto orgânico para a remediação de solos contaminados tem sido estudada principalmente a partir da década de 1990, em países temperados. Segundo Hesnawi e McCartney (2006), a biorremediação com composto é uma tecnologia emergente que oferece uma série de vantagens, como maiores taxas de mineralização e menores níveis finais de contaminantes extraíveis em solos tratados.

De acordo com USEPA (1998), vários contaminantes são degradados rapidamente na presença do composto, como os TPH provenientes da gasolina, diesel, combustível de avião, óleos e graxas, entre outros. Estudos bem sucedidos de biorremediação têm utilizado tanto material compostável fresco quanto composto maturo para a degradação desses hidrocarbonetos (HESNAWI e MCCARTNEY, 2006).

Os estudos de Stegmann (1991 *apud* USEPA, 1998) e Hupe (1996 *apud* USEPA, 1998) documentaram os efeitos da adição de composto na degradação de hidrocarbonetos em laboratório (**Figura 22**). Os melhores resultados foram atingidos misturando-se composto maturo ao solo contaminado por TPH, encontrando-se taxas de degradação de aproximadamente 375 mg TPH/kg/dia. Dessa forma, solos contendo de 5.000 mg a 20.000 mg de TPH/kg poderiam ser remediados com composto orgânico em um período inferior a 2 meses.

Figura 22 – Degradação de hidrocarbonetos de petróleo em solo com adição de composto (Stegmann, 1991 apud USEPA, 1998)

Namkoong et al. (2002) determinaram o grau apropriado de mistura de melhoradores orgânicos (composto orgânico e lodo de esgoto) para o aumento da degradação de óleo diesel durante a compostagem de solos contaminados. Foi realizada a adição de composto ou lodo de esgoto ao solo contaminado nas proporções de 1:0,1; 1:0,3; 1:0,5 e 1:1. A degradação de óleo diesel foi aumentada significativamente pela adição dos melhoradores e a taxa de degradação de TPH e n-alcanos foi maior na proporção de 1:0,5 (degradação de 98,4 % de TPH em 30 dias).

O estudo realizado por Ten et al. (2004) mostrou que a adição de composto a um solo contaminado com produtos de petróleo provocou um aumento de 2,5 vezes na taxa de degradação de diesel. Hesnawi e McCartney (2006) investigaram o desempenho da biorremediação de um solo arenoso contaminado com diesel e fenantreno, com a utilização de matéria prima fresca ou composto maturo, incubados por 126 dias. Os tratamentos que receberam o composto apresentaram mineralização significativa do fenantreno, variando entre 25 % a 42 % da concentração inicial.

Ceccanti et al. (2006) avaliaram a combinação de composto orgânico e minhocas para a remediação de um solo contaminado com hidrocarbonetos. Foram realizados os seguintes tratamentos para a biorremediação: mistura de microrganismos, enzimas e nutrientes; composto orgânico; composto orgânico e minhocas; e solo sem tratamento (controle). O estudo concluiu que os tratamentos com composto orgânico, estimulando os processos metabólicos do solo, alcançaram os melhores resultados na degradação de hidrocarbonetos, preservando a qualidade bioquímica do solo.

Lee et al. (2008) examinaram os efeitos da adição de melhoradores no solo na degradação de óleos minerais pesados, por um período de 105 dias. No final desse período, o nível de contaminação havia sido reduzido em 18 % a 40 %, sendo que a degradação do óleo foi muito mais rápida e mais completa nos solos com adição de composto do que com outros melhoradores, como resultado de uma maior atividade microbiana no solo.

Saviozzi et al. (2009) estudaram o efeito da adição de composto na degradação de hidrocarbonetos durante um período de incubação de 120 dias. No final desse período, o tratamento de solo contaminado com 3% de composto atingiu uma taxa de redução do contaminante de 66%, após a volatilização.

Gandolfi et al. (2009) avaliaram a influência de um composto de alta qualidade sobre um solo contaminado com óleo diesel, levando em conta a biodegradação do contaminante, composição da comunidade microbiana e a toxicidade e genotoxicidade do solo. O estudo concluiu que, no geral, a utilização de composto no processo de biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos provou ser eficiente na depleção de contaminantes e redução da toxicidade do solo.

Faucette (2010) apresenta algumas atividades de pesquisa sobre a utilização de composto para remover e remediar hidrocarbonetos provenientes do vazamento de óleo no Golfo do México. Um estudo conduzido pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos utilizou filtros de composto para remoção de 43 % a 99 % de três tipos de produtos de petróleo (óleo de motor, diesel e gasolina). Outro estudo, que avaliou as taxas de degradação de hidrocarbonetos no solo, mostrou que aqueles com adição de composto apresentaram taxas de degradação diárias quase dez vezes maiores do que os solos sem adição de composto.

Rocchetti et al. (2011) estudaram estratégias de biorremediação para sedimentos contaminados por hidrocarbonetos. Nos tratamentos aeróbicos realizados, foi observada degradação de 51% dos hidrocarbonetos após 43 dias na presença de composto maturo e 47 % após 21 dias na presença de composto fresco.

Adekunle (2011) estudou a biorremediação de solos contaminados com produtos de petróleo nigeriano (óleo cru, diesel e óleos de motor gasto) utilizando resíduos municipais compostados. Foi obtida uma redução de TPH de 40 % a 76 % em 21 dias, concluindo que os resíduos compostados têm potencial para remediação de solos contaminados com petróleo ou produtos de petróleo.

Galitskaya et al. (2014) compararam a adição de composto e de duas cepas de bactérias do solo na remediação de resíduos de óleo. A menor concentração de hidrocarbonetos de petróleo foi detectada quando se misturou o solo com composto numa proporção de 50 %. O estudo concluiu que, levando em consideração a relevância para a preservação dos recursos do solo, a utilização de composto para a biorremediação é a técnica mais promissora.

Wang et al. (2016) avaliaram o potencial de aplicação de uma técnica de *landfarming* melhorada para biorremediação de solos contaminados por lubrificantes e diesel. Os resultados demonstraram que a adição de composto no sistema pode resultar no aumento da população microbiana no solo e na elevação da eficiência de degradação do TPH (83 % de remoção em 175 dias de incubação).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do solo controle

Os resultados das análises físicas, químicas, mineralógicas e microbiológicas para caracterização do solo utilizado nos experimentos são apresentados na **Tabela 24**.

Tabela 24 – Resultados da caracterização do solo utilizado nos experimentos

Parâmetro	Unidade	Resultado
Análises químicas		
TPH Total (C8 - C40)	mg/kg	< 23
Faixa C8 - C11	mg/kg	< 23
Faixa C12 - C14	mg/kg	< 23
Faixa C15 - C20	mg/kg	< 23
Faixa C21 - C40	mg/kg	< 23
Análises físicas		
Areia (< 2,0 mm)	%	41,5
Silte (0,06 mm)	%	3,0
Argila (0,002 mm)	%	55,0
Umidade	%	22,5
Matéria orgânica	%	8,42
Sólidos Voláteis	%	9,79
pH	-	5,24
Condutividade Elétrica	μS/cm	24,27
Fração de carbono orgânico (FOC)	g carbono orgânico/kg solo	4,53
Capacidade de troca catiônica (CTC)	cmol _c /kg	14,6
Teor de carbono	% massa	0,9
Teor de nitrogênio	% massa	0,1
Relação C/N	-	9
Análise de metais		
Fe	ppm	72.738,0
Ti	ppm	14.260,0
K	ppm	2.753,0
Ca	ppm	726,5
Ba	ppm	595,0
Análise mineralógica		
Argilomineral do grupo caulinita	%	90 a 95
Argilomineral do grupo vermiculita	%	5 a 8
Argilomineral do grupo illita	%	< 2
Gibbsita, quartzo e goethita	%	Presente
Análises microbiológicas		
Bolores e leveduras	UFC/mL	1,00E+04
Bactérias	UFC/mL	4,60E+06

A partir das análises químicas, confirma-se a ausência de contaminação por hidrocarbonetos no solo coletado, estando as concentrações abaixo do limite de quantificação do laboratório. O solo apresenta textura argilosa, com predomínio das frações argila e areia. Dentre os argilominerais presentes, destacam-se a caulinita, classificada como uma argila tipo 1:1, com menor capacidade de troca com outros elementos, como observado pelo valor de

CTC obtido e, em menor quantidade, a vermiculita, classificada como tipo 2:1, apresentando maior capacidade de troca e adsorção de elementos.

O teor de umidade natural do solo foi considerado para o ajuste semanal da umidade dos experimentos. Foram obtidos altos teores de matéria orgânica, sólidos voláteis e fração de carbono orgânico, sendo estes três parâmetros correlacionados. Isso se deve ao fato de o solo da pilha se tratar da camada de solo superficial retirada do talude, sendo rica em matéria orgânica formada a partir da decomposição de restos vegetais.

O valor de condutividade elétrica encontrado reflete os altos teores de argila, matéria orgânica e fração de carbono orgânico, bem como a presença de óxidos de ferro, característicos de solos lateríticos. O pH do solo é levemente ácido e apresenta razão de carbono/nitrogênio dentro do considerado natural para solos superficiais (STEVENSON, 1994; McLAREN e CAMERON, 1996). Com relação à presença de microrganismos, foram encontradas maiores quantidades de UFC por mL para bactérias do que para bolores e leveduras, estando na ordem de 10^6 .

5.2. Caracterização dos óleos a serem utilizados nos experimentos

O óleo diesel (O1) é um combustível derivado do petróleo, utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão, como de automóveis, furgões, ônibus e caminhões. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico (PETROBRAS, s.d.).

A **Tabela 25** apresenta as principais características físico-químicas e toxicológicas do diesel S-10, utilizado no experimento, obtidas a partir de sua FISPQ.

Tabela 25 – Características físico-químicas e toxicológicas do diesel S-10 (O1)

Parâmetro	Valor
Ponto de fulgor	38 °C Mín.
Inflamabilidade	Inflamável
Densidade	0,815 g/ml – 0,850 g/ml (a 20 °C)
Solubilidade	Em água: insolúvel Em solventes orgânicos: solúvel
Temperatura de decomposição	400 °C
Viscosidade cinemática	2,0 cSt – 4,5 cSt (a 40 °C)
Condutividade elétrica	25 pS/m ($2,5 \times 10^{-7}$ µS/cm)
Tensão superficial a 20 °C	28 mN/m
Tensão Interfacial a 20°C	1,7 mN/m

Parâmetro	Valor
Toxicidade	Atua como depressor do sistema nervoso central, podendo causar dores de cabeça, tontura, confusão mental e perda de consciência. Pode causar irritação das vias aéreas, da pele e ocular. Pode causar a morte se ingerido ou inalado. Suspeito carcinógeno humano.

Fonte: Petrobras (2014)

O óleo 2 (O2) é uma mistura de óleo combustível de baixo ponto de fluidez (BPF), óleo diesel e querosene. Sua caracterização físico-química é apresentada na **Tabela 26**. O óleo BPF, conhecido como óleo baiano, óleo combustível residual ou *bunker fuel oil*, é um óleo de coloração preta, com odor de alcatrão. É a parte remanescente da destilação das frações de petróleo, obtidas em vários processos de refino, utilizado para aquecimento de fornos e caldeiras e em motores de combustão. Sua composição depende do petróleo que o originou e dos tipos de processos e misturas que sofrem nas refinarias (PETROBRAS, s.d.).

Os querosenes são óleos inflamáveis caracterizados por viscosidade relativamente baixa, densidade relativa de aproximadamente 0,8 e ponto de fulgor próximo de 55 °C. Esses produtos estão entre as gasolinas e os óleos combustíveis em termos de propriedades físicas e são separados durante a destilação fracionada do petróleo cru. Os querosenes são utilizados para iluminação, aquecimento doméstico e de fornos, combustível para aviação e solventes em tintas e emulsões inseticidas (FINGAS, 2000).

Tabela 26 – Caracterização físico-química da mistura de óleo BPF, óleo diesel e querosene (O2)

Parâmetros	Resultado
Densidade	0,9030 g/ml (a 20 °C)
Viscosidade cinemática	16,58 cSt (a 20 °C)
Tensão superficial óleo/ar	14,959 mN/m (a 20 °C)
Tensão interfacial óleo/água	28,541 mN/m (a 20 °C)

Fonte: IPT (2016)

Comparando-se as características obtidas para o O1 e O2, observa-se que o O2 possui maior densidade e viscosidade que o O1, tendendo a apresentar menor movimentação e maior aderência às partículas do solo. A tensão interfacial (óleo/água) do O2 também é maior que do O1, apresentando, dessa forma, menor atração às moléculas de água e menor espalhamento. Por outro lado, a tensão superficial (óleo/ar) do O1 é maior que do O2, apresentando menores perdas por evaporação.

5.3. Caracterização do composto

Foi realizada a caracterização do composto maturado pela *International Solid Waste Association* (ISWA), por meio da avaliação dos seguintes parâmetros: metais; pH e germinação e atividade microbiológica. Os resultados foram comparados com a Instrução Normativa nº 53/2013 do MAPA, sendo apresentados na **Tabela 27**.

Tabela 27 – Resultados da caracterização do composto realizada pela ISWA

Elemento ou parâmetro	Unidade	Resultado	Legislação Brasileira (IN MAPA 53/2013)
Umidade	%	61,4	Máx. 50
pH	Unidade de pH	8,4	Mín. 6
Carbono orgânico total	%	22	Mín. 15
Carbono húmico e fúlvico	%	6	
Nitrogênio total	%	1,64	Mín. 0,5 %
Nitrogênio orgânico	%	99,7	
Razão C/N	-	13,4	Máx. 20
Condutividade/salinidade	dS/m	0,65	
Na	mg/kg	582,1	
Cd	mg/kg	<0,5	Máx. 3
Cr VI	mg/kg	0,00	Máx. 200
Hg	mg/kg	0,76	Máx. 1
Ni	mg/kg	11,30	Máx. 70
Pb	mg/kg	6,40	Máx. 150
Cu	mg/kg	30,90	
Zn	mg/kg	122,80	
<i>Salmonella</i>	NMP	Ausente	
<i>Escherichia coli</i>	UFC/g	<25	
Plásticos, metais, vidro (≥ 2 mm)	%	<0,1	
Inertes e pedaços de rochas (≥ 5 mm)	%	<0,1	
Taxa de germinação	%	128	

Fonte: ISWA (2016)

A partir dessas análises, concluiu-se que, para os metais, todas as concentrações estão abaixo do permitido pela legislação brasileira, sendo as maiores concentrações registradas para mercúrio e cádmio. Também não foram encontradas contaminações a partir da presença de plásticos ou materiais inertes, os quais estavam presentes no composto final em menos de 0,1 % em peso (ISWA, 2016).

O teste de germinação ficou bastante acima do mínimo permitido, confirmando a maturação do composto e a viabilidade de utilização como fertilizante orgânico. Os testes microbiológicos indicaram a ausência de *Salmonella* e *Escherichia coli*, confirmando a sanitização do processo a partir do atingimento de temperaturas elevadas, bem como a ausência de contaminação cruzada entre o composto e os materiais orgânicos de alimentação (ISWA, 2016).

Os resultados da caracterização física e microbiológica do composto coletado, realizadas no IPT, são apresentados na **Tabela 28**.

Tabela 28 – Resultados da caracterização física do composto

Ensaio	Unidade	Resultado
Análises físicas		
Condutividade elétrica	μS/cm	3170,0
pH	-	8,06
Teor de umidade	%	12,67
Teor de matéria orgânica	%	38,97
Teor de sólidos voláteis	%	41,37
Teor de carbono	%	27,5
Teor de nitrogênio	%	2,9
Relação C/N	%	9,5
Análises microbiológicas		
Bolores e leveduras	UFC/mL	2,20E+05
Bactérias	UFC/mL	1,00E+07

A condutividade elétrica, como apontado por Kiehl (1998) é um indicador de maturidade do composto, não devendo ultrapassar 4.000 μS/cm. A amostra apresentou condutividade de 3.170 μS/cm, sendo um indicativo de seu elevado grau de maturação. O resultado de pH (8,06) mostrou uma tendência à alcalinidade, estando em conformidade com o permitido pela legislação para esse parâmetro (o pH mínimo de um fertilizante orgânico misto/composto deve ser de 6,0).

O teor de umidade encontra-se em uma faixa ótima, indicando que o processo aeróbio ocorreu de forma adequada. A Instrução Normativa nº25/2009 estabelece um valor máximo de 50 % de umidade para os fertilizantes orgânicos, estando o composto de acordo com o permitido pela legislação. Os teores de matéria orgânica e sólidos voláteis obtidos são indicativos da estabilização do processo e do estágio de maturação do composto.

Foram observados altos teores de carbono e nitrogênio no composto, ainda que a razão C/N esteja próxima àquela encontrada para o solo. Como destacado por Namkoong et al. (2002), a adição de composto ao solo pode facilitar a degradação de contaminantes orgânicos pois, por apresentar altas quantidades de nitrogênio e matéria orgânica, serve como fonte de nutrientes e carbono para os microrganismos no solo.

Com relação à presença de microrganismos, foram encontradas $2,2 \times 10^5$ UFC/mL para bolores e leveduras e 1×10^7 UFC/mL para bactérias, uma ordem de grandeza acima do observado para o solo. Dessa forma, a adição de composto no solo contribui para o aumento de sua população microbiana. Considerando que os microrganismos são os principais agentes

de degradação de contaminantes orgânicos no solo, esta pode ser acelerada pelo o aumento da densidade microbiana no meio (USEPA, 1998).

5.4. Resultados dos experimentos

Neste item serão apresentados os resultados obtidos com a realização dos experimentos em um período de 91 dias, considerando as seguintes variáveis de interesse para análise da degradação dos contaminantes: concentração de TPH, teor de carbono e nitrogênio, teor de matéria orgânica e sólidos voláteis, pH, condutividade elétrica e contagem de população microbiana. Os valores apresentados para cada parâmetro nos diferentes tratamentos são resultantes da análise de uma única amostra composta por alíquotas das duplicatas.

5.4.1. Concentração de TPH

A **Tabela 29** apresenta o resultado da caracterização inicial dos tratamentos quanto às concentrações de TPH total e *fingerprint*, para cada um dos óleos estudados.

Tabela 29 – Caracterização inicial dos tratamentos (T0)

Tratamento	TPH Total (C8 - C40) mg/kg	Faixa C8 - C11 (mg/kg)	Faixa C12 - C14 (mg/kg)	Faixa C15 - C20 (mg/kg)	Faixa C21 - C40 (mg/kg)
O1C1P1	9.113	363	2.259	5.142	1.349
O1C1P2	2.869	< 239	602	1.690	501
O1C2P1	16.458	< 2105	4.203	9.610	2.182
O1C2P2	18.290	1.114	4.743	9.778	2.655
O1C1	5.578	123	1.123	3.437	894
O1C2	26.163	1.912	7.422	13.805	3.024
O2C1P1	6.112	< 201	893	3.671	1.532
O2C1P2	3.113	< 105	402	1.827	871
O2C2P1	41.585	761	4.556	2.424	3.553
O2C2P2	19.290	1.057	4.906	10.382	2.945
O2C1	5.281	112	1.088	2.997	1.084
O2C2	29.407	1.306	7.295	15.442	5.364

A partir da caracterização inicial, observa-se um predomínio de hidrocarbonetos de petróleo na faixa de 15 a 20 carbonos para ambos os óleos, estando classificados na faixa do diesel (DRO). Observa-se que, para os tratamentos realizados com O2, foram encontradas maiores concentrações de TPH na faixa C21-C40 do que para o O1, indicando a presença de componentes com maior peso molecular para a mistura de óleo BPF, diesel e querosene.

A Tabela 30 e Figuras 23 a 25 apresentam as concentrações de TPH no solo em cada tratamento, do T0, representando a concentração inicial, até o T5, representando a concentração ao final dos experimentos.

Tabela 30 – Concentrações de TPH obtidas ao longo do experimento						
Tratamento	Concentração de TPH (mg/kg)					
	T0	T1	T2	T3	T4	T5
O1C1P1	9.113	1.555	4.489	232	2.198	1.131
O1C1P2	2.869	1.728	112.239	407	798	640
O1C2P1	37.096	16.458	30.826	9.842	17.536	14.205
O1C2P2	18.290	22.066	11.835	4.823	7.301	5.954
O1C1	5.578	2.267	3.824	690	2.159	1.575
O1C2	26.163	63.730	15.249	11.363	15.960	15.670
O2C1P1	4.870	6.112	3.637	798	3.562	1.979
O2C1P2	3.182	3.113	2.144	743	1.726	1.345
O2C2P1	41.585	21.990	29.447	13.306	21.294	22.694
O2C2P2	19.290	13.151	18.652	4.244	6.685	15.461
O2C1	5.281	2.849	5.890	1.295	3.592	2.401
O2C2	29.407	32.827	22.616	8.497	27.962	14.384

Observação: o valor em destaque representa um erro analítico e não foi considerado na análise dos resultados

Figura 23 – Concentrações de TPH obtidas para os tratamentos realizados com O1

Figura 24 - Concentrações de TPH obtidas para os tratamentos realizados com O2

Figura 25 - Concentrações de TPH obtidas para os controles dos tratamentos realizados com O1 e O2

Para o O1 (**Figura 23**), foram observados comportamentos similares da variação na concentração de TPH de acordo com a proporção de composto. Os tratamentos com menor quantidade de composto (O1C1P1 e O1C2P1) apresentaram queda na concentração nas amostragens realizadas nos 7º, 29º e 91º dias de experimento, e aumento na concentração nos 14º e 63º dias. Os tratamentos com maior proporção de composto (O1C1P2 e O1C2P2) apresentaram comportamento de queda melhor definido, com aumento menos significativo das concentrações nos 7º e 63º dias. Considerou-se que o resultado apresentado para o O1C1P2 no T2 representa um erro analítico, não sendo considerado como válido para a análise do comportamento de degradação.

Nos primeiros 7 dias de experimento, as perdas de TPH devem-se principalmente à volatilização do óleo. Embora essas sejam pequenas para o diesel, como reportado por Namkoong et al. (2002), podem ocorrer devido ao revolvimento para aeração dos tratamentos (SAVIOZZI et al., 2009). No caso do O1, as maiores perdas nesse período foram observadas nos tratamentos com as menores concentrações de composto. Dessa forma, a maior concentração de composto pode ter diminuído as perdas por volatilização, já que este apresenta uma alta capacidade de troca catiônica devido ao alto teor de matéria orgânica, promovendo a adsorção do contaminante em sua superfície.

Para o O2 (**Figura 24**), foram observados comportamentos similares na concentração de TPH de acordo com a concentração de óleo, sendo que os tratamentos com maior concentração (O2C2P1 e O2C2P2) apresentaram maiores variações ao longo do período de experimento. Nesse caso, a concentração de óleo apresentou maior influência do que a presença de composto, havendo também maiores variações devido à menor tensão interfacial e consequente maior volatilização do O2, principalmente nos sete dias iniciais.

Para os controles (**Figura 25**), o comportamento da concentração de TPH foi similar para os dois óleos, variando de acordo com a concentração. Para os tratamentos com menores concentrações de óleo (O1C1 e O2C1), foram observadas menores variações no TPH ao longo do tempo, apresentando queda nos 7º, 29º e 91º dias e aumento nos 14º e 63º dias. Os tratamentos com maiores concentrações de óleo (O1C2 e O2C2) apresentaram maiores variações na concentração de TPH no período do experimento, sendo observada queda nos 14º, 29º e 91º dias e aumento nos 7º e 63º dias.

A **Tabela 31** e **Figura 26** apresentam a redução na concentração de TPH obtida ao final dos 91 dias, para cada tratamento, agrupados de acordo com as concentrações de óleo.

Tabela 31 – Concentrações iniciais e finais e redução de TPH total nos tratamentos no período experimental

Tratamento	Concentração de TPH (mg/kg)		Redução (mg/kg)	%
	Inicial	Final		
O1C1P1	9.113	1.131	7.982	87,6
O1C1P2	2.869	640	2.229	77,7
O1C1	5.578	1.575	4.003	71,8
O1C2P1	37.096	14.205	22.891	61,7
O1C2P2	18.290	5.954	12.336	67,4
O1C2	26.163	15.670	10.493	40,1
O2C1P1	4.870	1.979	2.891	59,4
O2C1P2	3.182	1.345	1.837	57,7
O2C1	5.281	2.401	2.880	54,5
O2C2P1	41.585	22.694	18.891	45,4
O2C2P2	19.290	15.461	3.829	19,8
O2C2	29.407	14.384	15.023	51,1

Figura 26 – Porcentagem de redução na concentração de TPH total obtida em cada tratamento

Observa-se que as maiores porcentagens de redução foram obtidas para os tratamentos realizados com O1. Para o óleo diesel, as maiores reduções foram obtidas nos tratamentos com menor concentração de óleo, tendo a menor proporção de composto (O1C1P1) apresentado maior remoção final de TPH, de quase 88 %. Para essa concentração, o controle também apresentou bom resultado, com aproximadamente 70 % de redução.

Para os tratamentos com maior concentração de O1, as remoções de TPH foram bastante próximas para as duas proporções de composto, indicando que uma menor quantidade de composto já seria suficiente para estimular a atividade de degradação. Como as perdas por evaporação do óleo diesel são pequenas (NAMKOONG et al., 2002), as reduções obtidas para

os controles devem-se principalmente à biodegradação pela atividade biológica natural do solo, cujos resultados serão apresentados no item 5.4.5. Com relação aos controles, a menor redução final (40 %) foi apresentada pelo com maior concentração de óleo (O1C2), indicando a influência do composto no aumento da degradação, mesmo no caso de concentrações de contaminante mais altas.

Para o O2, foi observada maior redução das concentrações de TPH para as menores concentrações de óleo, tendo as duas proporções de composto apresentado resultados muito próximos (O2C1P1, com 59,4 % de redução, e O2C1P2, com 57,7 % de redução). Para essa concentração, o controle apresentou resultados muito próximos aos tratamentos realizados com a adição de composto, indicando a baixa influência do mesmo na degradação dos contaminantes para esses tratamentos. As reduções obtidas para os tratamentos com O2 foram menores que para os tratamentos com O1. Essa diferença é dada pela presença de componentes de maior peso molecular no O2, como observado na caracterização inicial do TPH *fingerprint*, apresentado maior dificuldade de degradação pelos microrganismos.

Ainda no caso do O2, as reduções observadas nos tratamentos com adição de composto, para a maior concentração de óleo, foram menores do que as obtidas para o controle. Isso pode ser devido às características físicas do óleo e do composto. O maior peso molecular do O2, pela presença de óleo BPF, e sua maior viscosidade resultam em uma maior dificuldade de biodegradação e maior atração às partículas do solo e do composto, respectivamente. Além disso, a presença do composto em maior quantidade, com sua característica de alta quantidade de matéria orgânica e alta CTC, promove uma maior sorção do óleo em sua superfície, potencializada ainda pelo aumento do pH, tornando-o indisponível à utilização pelos microrganismos em seu metabolismo.

Como colocado por Namkoong et al. (2002), a adição de composto em maiores proporções nem sempre aumenta a taxa de degradação de TPH, podendo inibir ou retardar a degradação dos contaminantes quando em excesso, o que também foi observado no presente estudo. Dessa forma, para ambos os óleos, a adição de composto em menores quantidades se mostrou eficiente para estimular a degradação dos contaminantes no solo, mesmo para as maiores concentrações de óleo. Essa consideração é importante do ponto de vista da engenharia, pois, com a adição de composto em menores quantidades o volume de solo a ser tratado em uma mesma área pode aumentar (NAMKOONG et al., 2002).

Com relação aos controles, observou-se também altas reduções de TPH ao final do experimento, sendo, principalmente no caso do O2, bastante próximas ou maiores que as reduções encontradas nos tratamentos com adição de composto. Isso indica que as próprias características ambientais e do solo, como atividade biológica, temperatura e umidade, se mostram suficientes para promover a redução das concentrações de contaminantes em ambiente tropical.

De forma geral, para ambos os óleos, a adição de composto na proporção de 1:0,1 apresentou maior redução na concentração de TPH, ou reduções muito próximas àquelas apresentadas nos tratamentos com adição de composto na proporção 1:0,5. Nesse contexto, o estudo de Saviozzi et al. (2009) obteve uma redução de 66 % na concentração de TPH com a adição de composto ao solo em uma proporção de 4 %, mostrando que menores quantidades de composto já seriam suficientes para promover o aumento da degradação dos contaminantes no solo.

No estudo de Adekunle (2011), desenvolvido na Nigéria com a utilização de composto da fração orgânica dos RSU, foram utilizadas as proporções de composto de 1:0,1 e 1:0,5 no tratamento de solos contaminados por óleo cru. Ao final de um período de 90 dias, foram obtidas reduções de 63,05 % na concentração de TPH para a proporção de 1:0,1 e de 61,67 % para a proporção de 1:0,5. Considerando que o óleo cru apresenta maior peso molecular, sendo, conseqüentemente, de mais difícil degradação, a menor proporção de composto no referido experimento se mostrou bastante eficiente na redução das concentrações de TPH.

Ceccanti et al. (2006), em estudo realizado na Itália, obtiveram uma redução de aproximadamente 40 % na concentração de TPH após 90 dias de experimento com a adição de composto na proporção 1:0,1 em um solo contaminado com diesel. No presente estudo, para essa proporção, foram obtidas reduções de 87,6 % (O1C1P1) e 61,7 % (O1C2P1) para o diesel e 59,4 % (O2C1P1) e 45,4 % (O2C2P1) para a mistura de óleo BPF, diesel e querosene, nesse mesmo período. Esses dados sugerem um melhor desempenho da adição do composto nessa proporção para a degradação de hidrocarbonetos em um solo tropical.

Já Namkoong et al. (2002) e Hickman e Reid (2008), na Coreia do Sul e Inglaterra, respectivamente, obtiveram reduções de 99,6 % e 81 % na concentração de TPH, respectivamente, com a adição de composto a solos contaminados com diesel na proporção de 1:0,5. Para essa proporção, os resultados obtidos no presente estudo foram de 77,7 % (O1C1P2) e 67,4 % (O1C2P2) de redução de TPH para o óleo diesel e 57,7 % (O2C1P2) e

19,8 % (O2C2P2) para a mistura de óleo BPF, diesel e querosene. Assim, nota-se que, em ambientes temperados, a adição de maiores proporções de composto apresenta melhores resultados na redução da concentração de contaminantes, enquanto, em solos tropicais, uma menor quantidade já é suficiente para estimular os processos microbiológicos no solo.

As eficiências dos tratamentos foram também comparadas a partir do cálculo da taxa de biodegradação (k), de acordo com o modelo de decaimento de primeira ordem, nos períodos de 29, 63 e 91 dias após o início do experimento. Os resultados são apresentados na **Tabela 32**.

Tabela 32 – Taxas de biodegradação obtidas para os diferentes tratamentos após 29, 63 e 91 dias de experimento

Tratamento	K1 (%/dia) 29 dias	K2 (%/dia) 63 dias	K3 (%/dia) 91 dias
O1C1P1	12,66	2,26	2,29
O1C1P2	6,73	2,03	1,65
O1C1	4,60	1,46	1,39
O1C2P1	7,21	1,51	1,05
O1C2P2	6,73	2,03	1,23
O1C2	2,88	0,78	0,56
O2C1P1	6,24	0,50	0,99
O2C1P2	5,02	0,97	0,95
O2C1	5,22	1,68	0,87
O2C2P1	4,85	0,61	0,67
O2C2P2	3,93	1,06	0,24
O2C2	4,28	0,08	0,79

De modo geral, as maiores taxas de biodegradação foram obtidas após 30 dias de experimento, apresentando redução significativa entre 30 e 60 dias e pouca variação entre 60 e 90 dias, indicando uma estabilização da degradação nesse período. De acordo com van Zyl e Lorenzen (1999 apud Namkoong et al., 2002), os compostos de menor peso molecular são degradados mais rapidamente, sendo os de maior peso molecular mais resistentes à degradação, resultando em uma diminuição das taxas de biodegradação ao longo do tempo.

As maiores taxas de biodegradação, em 30, 60 e 90 dias foram obtidas para os tratamentos realizados com O1, nos tratamentos com a menor concentração de óleo e menor proporção de composto. Por outro lado, os tratamentos com adição de composto ao solo contaminado com uma maior concentração de óleo apresentaram taxas de degradação com valores duas vezes

maior que aquela obtida para o controle, indicando uma maior influência desse melhorador na redução do TPH para esses tratamentos.

Namkoong et al. (2002) obtiveram taxas de degradação aos 30 dias de 3,6 %/dia e 11,3 %/dia para tratamentos com a adição de composto ao solo contaminado com 10.000 mg/kg de diesel nas proporções de 1:0,1 e 1:0,5, respectivamente. As taxas de biodegradação obtidas nos tratamentos com essa concentração de óleo foram de 12,66 %/dia para a proporção 1:0,1 (O1C1P1) e 6,73 %/dia para a proporção 1:0,5 (O1C1P2), tendo a menor proporção de composto apresentado melhores resultados para a degradação do óleo diesel.

De acordo com Thomas et al. (1992, apud Namkoong et al., 2002), a adição de melhoradores orgânicos ao solo pode aumentar a taxa de degradação de contaminantes, mas pode também inibi-la se a quantidade utilizada for muito alta. Os resultados do presente estudo indicam que a adição de menores proporções de composto orgânico ao solo é suficiente para estimular o aumento das taxas de degradação do óleo diesel, apresentando resultados melhores ou muito próximos daqueles obtidos para a maior proporção.

Para o O₂, as maiores taxas de biodegradação foram obtidas nos tratamentos com menores concentrações de óleo, tendo apresentado também bons resultados para os controles. Esses resultados indicam uma menor influência da presença do composto para a degradação da mistura de óleo BPF, diesel e querosene, particularmente para os tratamentos com maiores concentrações desse óleo.

Nesse caso, os resultados obtidos são similares aqueles apresentados por Saviozzi et al. (2009), em que tratamentos com a adição de composto apresentaram efeitos comparáveis àqueles observados no solo contaminado sem melhoradores, sugerindo uma fraca contribuição do composto no estímulo da comunidade microbiana endógena do solo para a degradação do TPH, predominando os processos de sorção, tornando o contaminante indisponível à utilização pelos microrganismos.

5.4.2. Teores de carbono e nitrogênio

Os teores de carbono obtidos para os tratamentos no início e após 29, 63 e 91 dias de experimento são apresentados na **Tabela 33** e **Figuras 27 e 28**.

Tabela 33 – Teores de carbono obtidos ao longo do experimento

Tratamento	Teor de carbono (%)			
	T0	T3	T4	T5
O1C1P1	2,6	3,5	2,1	1,8
O1C1P2	8,1	12,2	6,2	4,7
O1C1	1,2	1,2	1,1	1,0
O1C2P1	4,4	4,4	4,2	3,4
O1C2P2	9,4	12,8	8,9	8,3
O1C2	2,7	2,5	3,2	2,5
O2C1P1	2,5	3,6	2,6	2,0
O2C1P2	8,7	8,7	6,6	4,8
O2C1	1,5	1,4	1,4	1,3
O2C2P1	4,4	5,2	5,0	4,4
O2C2P2	7,3	11,6	9,7	6,8
O2C2	3,7	3,2	4,0	2,6

Figura 27 – Teores de carbono obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1

Figura 28 - Teores de carbono obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2

Os teores de carbono obtidos nos tratamentos representam a junção dos teores presentes no solo natural, no composto e nos óleos adicionados. Observa-se que, para ambos os óleos, as maiores porcentagens de carbono foram encontradas nos tratamentos com a maior proporção de composto (O1C1P2, O1C2P2, O2C1P2 e O2C2P2) e maior concentração de óleo, tendo a presença do composto apresentado maior contribuição na composição do teor de carbono durante o experimento.

Para o O1, foram observadas quedas mais acentuadas no teor de carbono nos tratamentos com a menor concentração de óleo (O1C1P1 e O1C1P2), sendo também aqueles que apresentaram maior redução na concentração de TPH. Para as maiores concentrações de óleo, as quedas foram menores, tendo apresentado menor redução do TPH ao final do experimento. Com relação aos controles, o teor de carbono observado manteve-se praticamente constante, apresentando pequena variação ao longo do tempo, tendo apresentado, também, menores reduções de TPH que os demais tratamentos.

Para o O2, foram observadas variações no teor de carbono menores do que as apresentadas nos tratamentos realizados com O1, tendo sido obtidas, de forma geral, menores reduções nas concentrações de TPH. As maiores quedas entre o T0 e T5 foram observadas no O2C1P1 e O2C1P2, os quais, dentre os tratamentos com O2, apresentaram maior redução de TPH ao final do experimento. Foi observada também redução no teor de carbono para o controle O2C2, indicando atividade de degradação do óleo presente.

O carbono serve como fonte primária de energia para o crescimento de microrganismos, atuando, tipicamente, como elemento limitante nesse processo. A mineralização de contaminantes orgânicos é uma característica da biodegradação ligada ao desenvolvimento microbiano, no qual um organismo converte o substrato em CO₂, componentes celulares e produtos típicos dos processos catabólicos (ALEXANDER, 1999). Nesse caso, a fonte preferencial de carbono é representada pelo óleo, o que pode ser observado pela redução na concentração de TPH mesmo nos tratamentos realizados sem a adição de composto.

Porém, os dados obtidos também indicam a influência da proporção de composto na variação do teor de carbono e, conseqüentemente, na degradação dos contaminantes. De acordo com Ceccanti et al. (2006), a redução no teor de carbono indica uma progressiva degradação dos componentes orgânicos nos tratamentos, incluindo os poluentes, principalmente quando há um estímulo dos microrganismos autóctones do solo a partir da adição de substratos orgânicos, como o composto.

De acordo com Namkoong et al. (2002), os melhoradores orgânicos não devem representar a fonte de carbono preferencial para a atividade microbiológica, que substitua a degradação dos contaminantes de interesse. No presente estudo, principalmente no caso do O1, o composto adicionado não atuou como uma fonte de energia concorrente, mas contribuiu para o aumento da taxa de degradação do contaminante no solo. Dessa forma, o composto atua como fonte suplementar de nutrientes e de novas comunidades de microrganismos àquelas já existentes no solo, o que pode ser observado nos resultados dos teores de nitrogênio apresentados a seguir e da contagem de microrganismos obtidas para o solo natural e o composto, apresentadas nos itens 5.1 e 5.3, respectivamente.

Os teores de nitrogênio obtidos para os tratamentos no início e após 29, 63 e 91 dias de experimento são apresentados na **Tabela 34** e **Figuras 29 e 30**.

Tabela 34 - Teores de nitrogênio obtidos ao longo do experimento

Tratamento	Teor de nitrogênio (%)			
	T0	T3	T4	T5
O1C1P1	0,3	0,3	0,4	0,3
O1C1P2	0,9	1,2	0,6	0,6
O1C1	0,1	0,1	0,1	0,2
O1C2P1	0,3	0,2	0,3	0,4
O1C2P2	0,8	1,1	0,9	0,9
O1C2	0,1	0,2	0,1	0,2
O2C1P1	0,3	0,3	0,3	0,3
O2C1P2	0,8	0,7	0,8	0,6
O2C1	0,1	0,1	0,2	0,2
O2C2P1	0,3	0,3	0,2	0,3
O2C2P2	0,7	0,7	0,8	0,7
O2C2	0,1	0,1	0,1	0,2

Figura 29 - Teores de nitrogênio obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1

Figura 30 - Teores de nitrogênio obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2

Para ambos os óleos, os maiores teores de nitrogênio foram observados para os tratamentos com a maior proporção de composto, tendo os controles apresentado teores similares ao do solo natural. Todos os tratamentos apresentaram baixas variações no teor de nitrogênio, tendo se mantido praticamente constante ao longo do experimento. Para os tratamentos que receberam adição de composto, isso indica uma liberação constante de nitrogênio no meio a partir desse substrato orgânico (Ceccanti et al., 2006). As maiores variações foram observadas para o O1, sendo também o que apresentou maiores reduções na concentração de TPH.

De acordo com Alexander (1999), a introdução de um poluente orgânico no solo, ocorrendo em concentrações suficientemente altas para servir como fonte de carbono, torna a presença de outros nutrientes limitante para o desenvolvimento dos microrganismos. Na interface entre o óleo e o solo, a concentração de carbono é alta e o fornecimento de outros nutrientes, como o nitrogênio, é baixo. O composto, então, atua na suplementação dos nutrientes necessários para o desenvolvimento das comunidades microbianas no solo, quando a fonte de carbono é abundante. Assim, apresenta grande potencial nos processos de biorremediação, por conter nitrogênio e matéria orgânica em grandes quantidades, facilitando a degradação dos contaminantes orgânicos (NAMKOONG et al., 2002).

Por fim, são apresentadas as relações entre os teores de carbono e nitrogênio para cada tratamento ao longo do experimento, na **Tabela 35** e **Figuras 31 a 33**.

Tabela 35 – Relação C/N obtida ao longo do experimento

Tratamento	Relação C/N			
	T0	T3	T4	T5
O1C1P1	8,7	11,7	5,3	6,0
O1C1P2	9	10,17	10,33	7,83
O1C1	12	12	11	5
O1C2P1	14,7	22	14	8,5
O1C2P2	11,8	11,6	9,9	9,2
O1C2	27	12,5	32	12,5
O2C1P1	8,3	12,0	8,7	6,7
O2C1P2	10,9	12,4	8,3	8,0
O2C1	15	14	7	6,5
O2C2P1	14,7	17,3	25,0	14,7
O2C2P2	10,4	16,6	12,1	9,7
O2C2	37	32,0	40,0	13,0

Figura 31 – Relações C/N obtidas para os tratamentos realizados com O1

Figura 32 - Relações C/N obtidas para os tratamentos realizados com O2

Figura 33 – Relações C/N obtidas para os controles realizados com O1 e O2

De forma geral, foi observada uma diminuição da relação C/N em todos os tratamentos ao final do experimento. Como os teores de nitrogênio se mantiveram praticamente constantes nesse período, a queda deve-se principalmente à redução dos teores de carbono, indicando ocorrência de degradação dos óleos em todos os tratamentos. A fonte preferencial de carbono para o desenvolvimento das populações de microrganismos são os óleos, resultando na redução das concentrações de TPH ao longo do tempo. O composto atua como bioaumentador e bioestimulador, pois possibilita um aumento da comunidade microbiana e provê uma fonte secundária de nutrientes para os microrganismos no solo.

Como colocado por Alexander (1999), no caso da presença de múltiplos substratos, frequentemente, um aumenta a degradação do outro. Apesar dos substratos orgânicos, como o óleo, geralmente conterem mais do que um dos elementos necessários ao crescimento microbiano, os organismos utilizam os contaminantes como fonte de apenas um de seus elementos constituintes, sobretudo o carbono. Nesse caso, o composto serve como fonte de nitrogênio, que também representa um limitante para o desenvolvimento dos microrganismos. Tal efeito pode ser observado, principalmente, nos tratamentos realizados com o O1.

Para o O2, as menores reduções na concentração de TPH obtidas nos tratamentos indicam que a adição de composto se mostrou pouco efetiva no estímulo ao desenvolvimento microbiano, principalmente no caso dos tratamentos com maior concentração de óleo. Nesse caso, o óleo serve como fonte de nutrientes suficiente para as populações microbianas

autóctones do solo, tendo o composto apresentado baixa influência no aumento da degradação.

De acordo com Alexander (1999), a adição de nutrientes ao solo nem sempre é benéfica aos processos de biodegradação. Foi observado, em estudos laboratoriais, que a adição de nitrogênio pode inibir a mineralização de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, pois pode fazer com que mais substrato orgânico, no caso o óleo, seja incorporado à biomassa do solo, alterando os fluxos de carbono no meio. Essa é uma explicação possível para a baixa redução de TPH encontrada para o tratamento com maior proporção de composto (O2C2P2) em relação ao controle (O2C2).

No caso dos controles, foram observadas altas relações C/N, já que o solo apresentava naturalmente baixos teores de nitrogênio. Esses teores foram suficientes para estimular a degradação pelos microrganismos autóctones do solo, embora em taxas menores que os tratamentos com adição de composto, com exceção dos tratamentos com a maior concentração de O2, em que o composto passa a exercer principalmente efeito de sorção sobre o contaminante.

5.4.3. Teores de matéria orgânica e sólidos voláteis

A Tabela 36 e Figuras 34 e 35 apresentam os teores de matéria orgânica obtidos para os tratamentos ao longo do experimento.

Tabela 36 – Teores de matéria orgânica obtidos ao longo do experimento

Tratamento	Teores de matéria orgânica (%)					
	T0	T1	T2	T3	T4	T5
O1C1P1	10,85	10,59	9,94	9,98	9,53	8,81
O1C1P2	19,52	17,42	18,19	17,53	19,42	16,9
O1C1	11,42	9,7	9,6	9,9	8,93	9,15
O1C2P1	13,39	12,47	12,65	12,71	11,58	11,3
O1C2P2	19,88	19,47	19,15	18,89	18,23	17,94
O1C2	10,14	11,41	11,41	11,19	10,59	10,74
O2C1P1	11,94	11,54	10,89	11,17	10,52	10,23
O2C1P2	18,44	17,92	17,62	17,83	17,3	17,38
O2C1	8,94	9,52	9,62	9,57	8,86	9,06
O2C2P1	14,17	13,86	13,78	13,74	13,05	12,99
O2C2P2	19,75	19,73	19,36	19,4	18,91	18,72
O2C2	11,73	11,68	11,66	11,58	11,1	11,1

Figura 34 – Teores de matéria orgânica obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1

Figura 35 - Teores de matéria orgânica obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2

Com relação ao O1, os maiores teores de matéria orgânica foram obtidos para os tratamentos realizados com a maior proporção de composto (O1C1P2 e O1C2P2), com destaque para o que apresentou maior concentração de óleo (O1C2P2). O teor obtido para o tratamento com menor concentração de óleo e menor proporção de composto (O1C1P1) foi similar ao dos controles, mostrando-se, comparativamente, mais elevado no tratamento com maior concentração de óleo (O1C2P1). Isso mostra a contribuição da presença de diesel na composição do teor de matéria orgânica, determinado por queima em mufla a uma temperatura de 440 °C, já que a temperatura de decomposição desse óleo é de 400 °C.

Para o O2, os maiores teores de matéria orgânica também foram obtidos para os tratamentos com maior proporção de composto (O2C1P2 e O2C2P2), com uma contribuição

adicional da concentração de óleo. O teor obtido para o tratamento com menor proporção de composto (O2C1P1) foi similar àquele apresentado pelos controles, demonstrando uma menor contribuição da presença de composto, nessa concentração, na composição do teor de matéria orgânica.

Em ambos os casos, os resultados apresentados pelos controles, principalmente para aqueles com menor concentração de óleo, são bastante similares ao teor de matéria orgânica natural desse solo (8,42 %). Dessa forma, a presença do óleo contribuiu, aproximadamente, para o aumento de 1 % a 3 % no teor de matéria orgânica a partir da caracterização inicial do solo, sendo o restante representado pela adição de composto aos tratamentos.

De forma geral, foi observada uma queda nos teores de matéria orgânica ao longo do experimento em todos os tratamentos, com exceção dos controles O1C2 e O2C1. Essas reduções se mostraram mais acentuadas no caso do O1, tendo o O2 apresentado teores praticamente constantes. Considerando que os controles apresentaram comportamento similar aos tratamentos realizados com adição de composto, a principal contribuição para alteração dos teores de matéria orgânica foi dada pela degradação dos óleos ao longo do experimento.

A baixa degradação da matéria orgânica proveniente do composto foi mostrada pela pequena variação nos teores de nitrogênio em todos os tratamentos, o que pode ser explicado pelo alto grau de maturação do composto utilizado. Nesse estágio, os componentes de mais fácil utilização pelos microrganismos, como os açúcares e amidos, já foram degradados, restando os materiais de mais difícil decomposição, como a lignina, estando, dessa forma, em fase final de formação das substâncias húmicas. Isso leva à utilização preferencial dos óleos como fonte de carbono para o desenvolvimento dos microrganismos, sendo o composto, como apresentado anteriormente, uma fonte secundária para seu crescimento.

No caso do O1, a diminuição mais acentuada do teor de matéria orgânica em relação ao O2 está relacionada às maiores taxas de redução de TPH encontradas e consequente maior redução da quantidade de óleo presente nos tratamentos. Deve-se também ao fato da presença de óleo apresentar uma maior contribuição na composição desse teor devido à sua temperatura de decomposição. Para o O2, as menores variações relacionam-se à menores taxas de degradação de TPH obtidas, com menor diminuição da quantidade de óleo ao longo do experimento.

O resultado da análise do teor de sólidos ao longo do experimento é apresentado na **Tabela 37** e **Figuras 36 e 37**.

Tabela 37 - Teores de sólidos voláteis obtidos ao longo do experimento

Tratamento	Teores de sólidos voláteis (%)					
	T0	T1	T2	T3	T4	T5
O1C1P1	12,48	12,22	11,88	12,22	12,04	11,4
O1C1P2	20,2	18,06	18,56	18,18	20,37	17,63
O1C1	12,07	10,16	9,73	10,34	9,84	9,6
O1C2P1	13,88	13,8	13,68	13,86	13,44	12,93
O1C2P2	20,44	19,96	19,43	19,35	19,07	18,29
O1C2	10,59	11,92	11,86	11,63	11,69	11,18
O2C1P1	12,51	12,29	11,82	12,15	11,86	11,72
O2C1P2	18,88	18,4	17,88	18,35	18,1	17,69
O2C1	10,32	10,03	9,95	10,09	9,84	9,66
O2C2P1	14,65	14,32	14,03	14,14	13,93	13,38
O2C2P2	20,21	20,16	19,64	19,79	19,67	19,06
O2C2	12,58	12,12	12,04	12	12	11,53

Figura 36 - Teores de sólidos voláteis obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1

Figura 37 - Teores de sólidos voláteis obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2

O teor de voláteis ao longo do experimento apresentou comportamento semelhante ao teor de matéria orgânica em todos os tratamentos. Para ambos os óleos, os maiores teores foram observados nos tratamentos com a maior proporção de composto e maior concentração de óleo (O1C2P2 e O2C2P2), sendo o composto o principal condicionante para as diferenças obtidas entre os tratamentos. Comparando-se os resultados dos controles com o teor de sólidos voláteis do solo natural (9,79 %), percebe-se que os óleos contribuem para o aumento de 1 % a 3 % nesse teor, sendo o restante representado pela adição do composto ao solo, que apresenta aproximadamente 40 % de sólidos voláteis em sua composição.

Observa-se que os teores de sólidos voláteis obtidos para os controles são muito próximos a seus respectivos teores de matéria orgânica, indicando uma baixa decomposição adicional de ambos os óleos na temperatura de 550 °C, sob a qual é realizado o ensaio, sendo a maior parte decomposta à temperatura de 440 °C. Assim, a variação nas quantidades de óleo em cada tratamento e nos controles apresenta baixa influência sobre a variação dos teores de voláteis ao longo do experimento.

Foram observadas, de forma, geral, baixas variações no teor de voláteis para todos os tratamentos e controles, mantendo-se praticamente constantes ao longo do tempo, principalmente para o O2. Isso indica a baixa degradação do composto durante o experimento, indicando a utilização preferencial dos óleos como fonte de energia para o desenvolvimento de comunidades de microrganismos.

5.4.4. pH e condutividade elétrica

A Tabela 38 e Figuras 38 e 39 apresentam a variação dos valores de pH obtidos ao longo do experimento para cada tratamento.

Tabela 38 – Valores de pH obtidos ao longo do experimento

Tratamento	pH					
	T0	T1	T2	T3	T4	T5
O1C1P1	5,32	6,01	6,17	6,79	6,83	6,82
O1C1P2	6,77	7,13	7,19	7,5	7,43	6,96
O1C1	4,37	5,67	5,5	5,58	5,27	5,55
O1C2P1	5,65	5,89	6,15	7,04	6,77	7,24
O1C2P2	6,16	7,19	7,03	7,75	7,8	7,96
O1C2	4,55	5,24	5,23	5,23	4,83	5,4
O2C1P1	5,36	5,82	6,43	6,65	6,6	6,94
O2C1P2	5,43	6,74	7,22	7,39	7,47	7,56
O2C1	5,21	5,11	5,27	5,2	6,83	5,35
O2C2P1	6,34	6,4	6,23	6,5	6,57	6,82
O2C2P2	6,49	7,26	7	7,29	7,43	7,66
O2C2	4,81	5,04	5,27	5,12	7,43	5,4

Figura 38 – Valores de pH obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1

Figura 39 - Valores de pH obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2

Com relação ao O1 (**Figura 38**), no início do experimento (T0), os maiores valores de pH foram obtidos nos tratamentos com a maior proporção de composto (O1C1P2 e O1C2P2), caracterizados como levemente ácidos. Para a menor proporção de composto (O1C1P1 e O1C2P1), os valores de pH encontraram-se próximos àquele do solo natural (5,24). Para os controles, foram observados pH ácidos, indicando a influência do óleo sobre a diminuição do pH do meio. Com relação ao O2 (**Figura 39**), foram observados, inicialmente, valores de pH variando entre ácido e levemente ácido para os tratamentos com composto, e pH ácido para os controles, próximos ou menores que o valor natural do solo.

Para ambos os óleos, em todos os tratamentos com adição de composto, foi observado um aumento do pH do meio durante o período do experimento. Esse aumento se deu de forma mais significativa nos tratamentos com maior proporção de composto, tendo o meio atingido valores de pH neutros. Para os tratamentos com menor proporção de composto, o aumento se deu de forma menos acentuada, porém, todos obtiveram pH acima de 6,0, considerado ideal para o desenvolvimento de microrganismos. Para os controles, o aumento obtido foi pequeno, continuando a apresentar características ácidas. O aumento dos valores desse parâmetro no meio deve-se à presença do composto, cujo pH está na faixa de 8.

A elevação do pH do meio favorece o aparecimento de cargas negativas na superfície dos coloides, como as argilas e a matéria orgânica, provendo-os com maior capacidade de adsorção de cátions, além de favorecer a ocorrência de reações de complexação dos contaminantes no meio. Em adição, o pH é um dos principais fatores abióticos que

influenciam os processos de degradação microbiana no solo (ALEXANDER, 1999), sendo que o pH ideal para o desenvolvimento de comunidades de microrganismos está entre 6,0 e 8,0.

Para ambos os óleos, observou-se que o aumento de pH com a adição de composto na proporção de 1:0,1 foi suficiente para permitir um ambiente favorável ao desenvolvimento das populações de microrganismos, apresentando altas taxas de degradação. Apesar das reações de biodegradação aeróbias provocarem a diminuição do pH do meio, a partir da liberação de CO₂, a presença de matéria orgânica em grandes quantidades, com alto pH e capacidade tampão, resultou em um aumento do pH em todos os tratamentos.

Dessa forma, os dados obtidos indicam que a adição de composto ao solo contribuiu para o aumento do pH do meio, provendo um ambiente mais adequado para o desenvolvimento dos processos de biodegradação. Apesar de os melhores resultados terem sido encontrados para os tratamentos com a proporção de composto de 1:0,5, a adição desse melhorador orgânico em menores quantidades já é suficiente para promover a adequação do pH a valores que propiciem o crescimento de microrganismos e o aumento da velocidade de degradação dos contaminantes. Tal contribuição pode ser observada a partir dos resultados de redução de TPH nos tratamentos com proporção de composto de 1:0,1.

A **Tabela 39** e **Figuras 40** e **41** apresentam os resultados da condutividade elétrica obtida ao longo do experimento para os diferentes tratamentos e controles realizados com o O1 e O2.

Tabela 39 – Valores de condutividade elétrica obtidos ao longo do experimento

Tratamento	Condutividade elétrica (µS/cm)					
	T0	T1	T2	T3	T4	T5
O1C1P1	398,5	447	399,33	392,67	381,67	394,33
O1C1P2	1307	1356	1209,33	1113,33	1071,67	1068
O1C1	39	40,93	42,87	46,7	44,77	51,77
O1C2P1	363,5	363	434,33	345,67	303,33	288,33
O1C2P2	1282	1181,33	1267,33	933,67	910	808,67
O1C2	42,2	47,7	45,53	47,33	51,07	60,63
O2C1P1	402,5	422,67	421	486,33	410,67	423
O2C1P2	1286	1218	1331,33	1203,67	1125,67	1021
O2C1	37,15	36,6	43,2	48,47	50,33	54,6
O2C2P1	389	294,33	399	459,33	449,33	401,33
O2C2P2	1133,5	1311,67	1348,33	1256	1077	948,33
O2C2	37,4	31,5	45,57	48,8	53,6	59,67

Figura 40 – Valores de condutividade elétrica obtidos para os tratamentos e controles realizados com O1

Figura 41 - Valores de condutividade elétrica obtidos para os tratamentos e controles realizados com O2

Para ambos os óleos, foram obtidas maiores condutividades elétricas nos tratamentos realizados com a maior proporção de composto, apresentando naturalmente um alto valor de condutividade (3170 $\mu\text{S/cm}$). Isso se dá por sua característica de alta CTC e, consequentemente, alta capacidade de adsorção de cátions em sua superfície. Para os controles, foram observadas baixas condutividades elétricas, sendo, porém, maiores que o teor natural do solo (24,27 $\mu\text{S/cm}$).

Foi observada uma queda na condutividade elétrica nos tratamentos com maior proporção de composto (O1C1P2, O1C2P2, O2C1P2 e O2C2P2); pequena variação nos tratamentos com menor proporção de composto (O1C1P1, O1C2P1, O2C1P1 e O2C2P1); e aumento nos controles (O1C1, O1C2, O2C1 e O2C2) ao longo do experimento.

Para os tratamentos com adição de composto na proporção 1:0,5, a diminuição na condutividade elétrica ao longo do experimento deve-se à adsorção de cátions na superfície da matéria orgânica, potencializada pelo aumento do pH do meio. Nesse caso, diminui-se a quantidade de íons presentes em solução, e, consequentemente, os valores de condutividade elétrica.

O aumento da condutividade elétrica apresentado pelos controles é explicada por Mao et al. (2016), cujo estudo demonstrou que a degradação e remoção de óleos imiscíveis em água, diminuindo o conteúdo de hidrocarbonetos, aumenta a condutividade do meio. Os autores mostram que a atividade microbiana e a biodegradação natural podem alterar as propriedades eletrolíticas e interfaciais do solo, influenciando os valores de condutividade elétrica. Assim, a redução nas concentrações de TPH corresponde a um aumento da condutividade elétrica do solo.

No caso dos tratamentos realizados com adição de composto, apesar de terem apresentado redução nas concentrações de TPH ao longo do experimento, o efeito resultante de aumento da condutividade elétrica não é perceptível devido à presença de matéria orgânica, cujas características coloidais, com destaque para a alta CTC, passam a coordenar o comportamento do parâmetro de interesse no meio.

5.4.5. Contagem de microrganismos

A **Tabela 40** e **Figuras 42 a 44** apresentam os resultados da contagem das populações de bolores e leveduras obtidos no período de experimento.

Tabela 40 – Populações de microrganismos (bolores e leveduras) obtidas ao longo do experimento

Tratamento	Contagem de microrganismos – Bolores e leveduras (UFC/mL)			
	T0	T3	T4	T5
O1C1P1	5,25E+03	3,40E+06	6,85E+05	1,30E+05
O1C1P2	5,20E+03	7,20E+05	3,45E+06	1,90E+06
O1C1	3,10E+03	5,40E+04	5,00E+04	3,00E+04
O1C2P1	1,80E+04	1,70E+06	7,55E+06	2,75E+07
O1C2P2	4,95E+03	1,50E+07	1,85E+07	3,95E+07
O1C2	2,65E+03	3,05E+05	1,80E+05	4,00E+04
O2C1P1	3,25E+04	1,90E+05	4,55E+04	2,00E+04
O2C1P2	4,05E+03	2,00E+05	1,40E+04	2,00E+05
O2C1	4,25E+03	1,00E+04	5,00E+04	2,00E+04
O2C2P1	3,05E+04	2,00E+04	2,50E+04	2,00E+05
O2C2P2	3,65E+03	2,00E+05	7,50E+03	3,50E+04
O2C2	6,45E+03	2,00E+04	4,00E+04	2,00E+03

Figura 42 – Populações de microrganismos (bolores e leveduras) nos tratamentos realizados com O1

Figura 43 - Populações de microrganismos (bolores e leveduras) nos tratamentos realizados com O2

Figura 44 - Populações de microrganismos (bolores e leveduras) nos controles realizados com O1 e O2

Para ambos os óleos, as contagens iniciais (T0) não apresentaram diferença entre os tratamentos realizados com a adição de composto e os controles. Isso se dá pela existência de uma fase de aclimação, representada pelo período entre a inserção do contaminante no ambiente e o início do desenvolvimento microbiano, com evidências da ocorrência de degradação. A duração dessa fase varia de acordo com a concentração dos contaminantes e fatores ambientais, como temperatura, aeração, pH e disponibilidade de nutrientes (ALEXANDER, 1999).

Após esse período, o maior aumento das populações de microrganismos foi observado nos tratamentos realizados com o O1 (**Tabela 40**), por se tratar de um óleo com componentes de menor peso molecular, e, conseqüentemente, de mais fácil utilização pelos microrganismos. Para o O1 (**Figura 42**), o maior desenvolvimento de bolores e leveduras foi obtido nos

tratamentos com maior concentração de óleo (O1C2P1 e O1C2P2), e, secundariamente, com maior proporção de composto (O1C2P2).

No período entre o início do experimento (T0) e após 30 dias (T3), foi observado aumento das populações de bolores e leveduras em todos os tratamentos. Para aqueles que apresentaram maior concentração de óleo (O1C2P1 e O1C2P2), esse aumento se manteve até o final do experimento (T5). Isso sugere a utilização preferencial do óleo como fonte de carbono para o desenvolvimento dos bolores e leveduras, tendo a proporção de composto apresentado papel secundário nesse processo, servindo como apoio para a manutenção do crescimento ao longo do tempo.

Para o tratamento com menor concentração de óleo e menor proporção de composto (O1C1P1), as populações começaram a diminuir a partir de 30 dias de experimento (T3), indicando uma maior degradação do óleo entre o T0 e T3, o que é reforçado pelas taxas de degradação apresentadas na **Tabela 32**. Após 30 dias, a taxa de biodegradação para esse tratamento é reduzida, acompanhando o comportamento das populações de bolores e leveduras nesse período.

A diminuição da fonte primária de nutrientes e menor presença de composto causam uma redução no crescimento microbiano e queda nas populações, em adaptação à escassez de recursos do meio. Porém, observa-se que essa concentração de óleo e proporção de composto foram ideais para permitir um rápido desenvolvimento da atividade microbiana e consequente degradação do contaminante, tendo apresentado redução na concentração de TPH em quase 90 % ao final do experimento.

Para o tratamento com menor concentração de óleo e maior proporção de composto (O1C1P2), foi observado crescimento mais lento entre o T3 (29º dia) e T4 (63º dia), indicando uma diminuição da fonte de carbono preferencial, mesmo com uma fonte de nutrientes secundária ainda abundante. Isso sugere a utilização preferencial do óleo pelos microrganismos, tendo o tratamento apresentado queda nas comunidades de bolores e leveduras com a diminuição da concentração de contaminante no meio, principalmente a partir do 63º dia de experimento.

Com relação ao O2 (**Figura 43**), nos primeiros 30 dias de experimento, os maiores aumentos nas populações de bolores e leveduras se deram nos tratamentos com maior proporção de composto (O2C1P2 e O2C2P2), mostrando o papel desse melhorador no suporte

ao desenvolvimento dos microrganismos no meio. Nesse período, todos os tratamentos apresentaram crescimento nas populações microbianas, com exceção do O2C2P1, que se manteve constante até o T4 (63º dia). No período entre o T4 e T5, foi observado aumento nas contagens para os tratamentos O2C1P2, O2C2P1 e O2C2P2, e diminuição para o tratamento O2C1P1.

No tratamento com menor concentração de óleo e menor proporção de composto (O2C1P1) foi observada degradação da fonte preferencial de carbono nos primeiros 30 dias, apresentando queda nas populações a partir desse período. Da mesma forma que para o O1, a concentração de óleo e proporção de composto foi o ideal para promover o crescimento dos microrganismos e estimular o processo de degradação, tendo sido o tratamento que apresentou maior porcentagem de redução de TPH ao final do experimento para esse óleo.

Para o tratamento com a menor concentração de óleo e maior proporção de composto (O2C1P2), foi observado aumento das populações de bolores e leveduras até o 30º dia, com diminuição entre os 30º e 60º dias. Isso indica a maior degradação da fonte de carbono preferencial nos primeiros 30 dias, reforçada também pela maior taxa de biodegradação observada nesse período. Após a diminuição da concentração de óleo, há uma queda nas populações microbianas, até o T4. Entre o T4 e T5, observa-se novamente um aumento nas contagens, que pode ser devido à adaptação dos microrganismos à utilização prioritária da fonte de energia secundária mais abundante, possibilitando a retomada de seu crescimento.

O comportamento observado no tratamento com maior concentração de óleo e menor proporção de composto (O2C2P1), de estabilização das populações a aumento após o 63º dia de experimento, pode ser explicado pela característica do O2, com maior peso molecular pela presença de óleo BPF, dificultando o processo de biodegradação. Nesse caso, a fonte secundária de nutrientes foi insuficiente para sustentar o desenvolvimento das populações de microrganismos em face da alta concentração da fonte primária, necessitando de um maior período para adaptação dos microrganismos até o início da fase de crescimento.

Para o tratamento com maior concentração de óleo e maior proporção de composto, apesar das fontes de energia primária e secundária serem abundantes, a adsorção do óleo ao longo do tempo pela matéria orgânica o torna menos disponível para degradação pela ação microbiana. Isso se dá pela maior viscosidade apresentada pelo O2 e, conseqüente, maior aderência as partículas do solo e do composto, bem como pela alta CTC da matéria orgânica. Dessa forma, após um crescimento inicial da população de microrganismos a partir da fonte de carbono

abundante, foi observado um decaimento até o final do experimento, tendo esse tratamento apresentado a menor redução na concentração de TPH dentre os tratamentos realizados com O2.

Em relação aos controles (**Figura 44**), para o O1, obteve-se maior crescimento das populações de bolores e leveduras para o que apresentou maior concentração de óleo, por apresentar fonte de carbono mais abundante para sustentar o desenvolvimento microbiano. Foi observado aumento nos primeiros 30 dias, seguido por queda até o final do experimento.

Ambas as concentrações de óleo foram suficientes para promover um crescimento dos microrganismos autóctones do solo. Embora esse crescimento tenha sido menor do que o apresentado nos tratamentos com adição de composto, foi suficiente para promover também a degradação dos contaminantes, mesmo que com taxas menores. Porém, essas concentrações não foram suficientes para continuar sustentando o crescimento das populações ao longo do tempo, apresentando queda após o período de desenvolvimento inicial.

Para os controles realizados com O2, também foi observado maior aumento das contagens para a maior concentração de óleo, tendo ambas promovido o desenvolvimento dos microrganismos já presentes no solo. Por se tratar de um óleo de mais difícil degradação, o crescimento microbiano foi sustentado até o T4 (60º dia), apresentando queda a partir de então.

Com relação às contagens de bactérias, os resultados são apresentados na **Tabela 41** e **Figuras 45 a 47**.

Tabela 41 - Populações de microrganismos (bactérias) obtidas ao longo dos experimentos

Tratamento	Contagem de microrganismos – Bactérias (UFC/mL)			
	T0	T3	T4	T5
O1C1P1	8,85E+06	1,06E+09	4,05E+08	4,70E+08
O1C1P2	2,50E+07	3,65E+08	1,25E+09	2,30E+08
O1C1	1,55E+06	1,90E+07	6,50E+07	2,10E+07
O1C2P1	3,55E+06	1,60E+09	1,11E+09	3,65E+08
O1C2P2	4,15E+07	1,60E+09	3,00E+09	3,30E+09
O1C2	6,85E+05	2,60E+07	2,50E+08	2,25E+07
O2C1P1	2,35E+07	2,55E+08	2,60E+07	6,65E+07
O2C1P2	4,95E+08	7,70E+07	4,25E+08	4,00E+07
O2C1	1,27E+06	4,20E+06	3,80E+06	5,00E+05
O2C2P1	3,30E+06	2,80E+07	2,80E+07	1,85E+08
O2C2P2	1,10E+07	8,00E+07	2,35E+08	1,20E+09
O2C2	2,20E+06	1,30E+06	2,10E+07	5,55E+05

Figura 45 - Populações de microrganismos (bactérias) nos tratamentos realizados com O1

Figura 46 - Populações de microrganismos (bactérias) nos tratamentos realizados com O2

Figura 47 - Populações de microrganismos (bactérias) nos controles realizados com O1 e O2

No caso das populações de bactérias, foi observado, de forma geral, maior crescimento nos tratamentos com adição de composto em relação aos controles, tendo as contagens variado da ordem de 10^6 a 10^9 . Para o O1 (**Figura 45**), os tratamentos com maior proporção de composto apresentaram as maiores contagens iniciais, mostrando o papel deste no aumento das comunidades bacterianas no meio, sendo até três ordens de grandeza maiores que as populações de bolores e leveduras observadas.

Para o tratamento com menor concentração de óleo e menor proporção de composto (O1C1P1), foi observado aumento das populações nos primeiros 30 dias de experimento, seguido por queda entre o 30° e 60° dia e estabilização até o 91° dia. Esse comportamento indica uma maior atividade de degradação no início do experimento, apresentando queda a partir do T3 pela diminuição da fonte preferencial de carbono para desenvolvimento das bactérias. Nesse caso, a presença do óleo e do composto em menores quantidades permitiu um aumento na população microbiana de três ordens de grandeza nos 30 dias iniciais, resultando em alta taxa de biodegradação nesse período.

No tratamento com menor concentração de óleo e maior proporção de composto (O1C1P2), observou-se aumento das populações entre o início do experimento e o 63° dia, sendo mais pronunciado nos primeiros 30 dias, seguido por queda até o 91° dia. Nesse caso, a maior disponibilidade de fonte secundária de nutrientes, representada pelo composto, foi suficiente para sustentar o crescimento das bactérias por um período mais longo, mesmo com a diminuição da fonte de carbono preferencial. Porém, a degradação da fonte preferencial resultou em queda das populações nos últimos 30 dias de experimento, apresentando também menores taxas de biodegradação.

O tratamento com maior concentração de óleo e menor proporção de composto (O1C2P1) apresentou um aumento na população bacteriana nos primeiros trinta dias, com estabilização entre o 29° e 63° dia e maior queda até o final do experimento. A maior concentração de óleo permitiu um aumento inicial de três ordens de grandeza na contagem. Porém, o crescimento foi estabilizado e apresentou queda em sequência, devido à menor presença da fonte de nutrientes secundária, a qual passou a ser limitante para a sustentação do aumento da população causado pela abundância da fonte primária.

No caso do tratamento com maior concentração de óleo e maior proporção de composto (O1C2P2), foi observado aumento da população de bactérias até o 63° dia, sendo mais

pronunciado nos primeiros trinta dias, seguido por estabilização entre os 63° e 91° dias. A alta disponibilidade das fontes de nutrientes primária e secundária permitiu a sustentação do crescimento dos microrganismos por um período mais longo, tendo diminuído apenas nos últimos 30 dias de experimento, devido ao avanço do processo de biodegradação e consumo da fonte primária de energia.

Para os controles realizados com O1 (**Figura 47**), o crescimento das populações bacterianas foi menor do que nos tratamentos com adição de composto, tendo as contagens variado entre as ordens de 10^5 e 10^8 . Os maiores aumentos foram observados no controle com maior concentração de óleo (O1C2), sendo que ambos apresentaram aumento nas contagens até o 63° dia e queda entre os 63° e 91° dias. Dessa forma, a presença do óleo foi suficiente para estimular o desenvolvimento das comunidades microbianas e o processo de biodegradação. Porém, este ocorreu de forma mais lenta que nos tratamentos com adição de composto, o que pode ser observado pela disponibilidade da fonte de carbono sustentando o crescimento após 60 dias do início do experimento.

No caso do O2 (**Figura 46**), o crescimento observado para as bactérias foi ligeiramente menor do que o apresentado para o O1, variando da ordem de 10^6 a 10^8 (com exceção do O2C2P2). O tratamento com menor concentração de óleo e menor proporção de composto (O2C1P1) apresentou aumento das populações entre o T0 e T3, seguido por queda entre o T3 e T4 e estabilização entre o T4 e T5. Como observado para o O1, isso indica um maior desenvolvimento nos primeiros 30 dias de experimento, seguido por queda a partir da diminuição da disponibilidade da fonte de carbono preferencial.

Para o tratamento com menor concentração de óleo e maior proporção de composto (O2C1P2), foi observada uma queda inicial na contagem de microrganismos, seguida por aumento entre os 29° e 63° dias e novamente queda entre os 63° e 91° dias. Essa queda nos primeiros 30 dias, embora pequena, pode ter se dado pela concorrência entre as populações de microrganismos para utilização da fonte de nutrientes preferencial, presente em menor quantidade em face da maior disponibilidade da fonte secundária.

Entre o T0 e T3, foi observado aumento na população de bolores e leveduras, seguido por queda entre o T3 e T4, período no qual houve aumento das contagens para as bactérias. Dessa forma, observa-se uma alternância nas características da população microbiana para esse tratamento até 60 dias de experimento, sendo que, nos últimos 30 dias, ambas comunidades apresentaram queda, em face da degradação da fonte primária de energia.

No tratamento com maior concentração de óleo e menor proporção de composto (O2C2P1), foi observado aumento da população bacteriana durante todo o período do experimento, embora mais acentuado nos primeiros 30 dias. Nesse caso, percebe-se uma melhor adaptação das bactérias para degradação do O2 do que os bolores e leveduras, já que estes apresentaram crescimento apenas a partir do 63º dia de experimento. Como o O2 apresenta moléculas mais pesadas, devido à presença de óleo BPF, a biodegradação acontece de forma mais lenta, resultando em disponibilidade da fonte de carbono prioritária para utilização no crescimento microbiano por um período mais longo.

Para o tratamento com maior concentração de óleo e maior proporção de composto (O2C2P2), foi observado aumento das populações de bactérias durante todo o experimento, sendo a contagem final (T5) maior que a dos demais tratamentos. Dessa forma, a alta disponibilidade das fontes de nutrientes primária e secundária possibilitou a sustentação do aumento das comunidades bacterianas durante todo o experimento. Comparando-se os resultados obtidos para os bolores e leveduras, nota-se uma melhor adaptação das bactérias na utilização tanto do óleo quanto do composto para seu desenvolvimento, já que as populações de bolores e leveduras apresentaram queda entre os 29º e 63º dias de experimento.

Em relação aos controles (**Figura 47**), como no caso do O1, foi observado menor aumento nas populações de bactérias, variando da ordem de 10^5 a 10^7 . O controle com menor concentração de óleo (O2C1) apresentou leve aumento nos primeiros 30 dias, seguido por estabilização e queda a partir do 63º dia. Para a maior concentração de óleo (O2C2), o aumento nas contagens foi maior, tendo se dado principalmente entre os 29º e 63º dias, seguido por queda até o final do experimento. Nesse caso, as populações de bolores e leveduras apresentaram melhor desenvolvimento, tendo as bactérias necessitado de um maior tempo de adaptação até o início da utilização do O2 como fonte de crescimento.

5.4.6. Análise integrada das variáveis estudadas

Os resultados da análise de componentes principais para o O1 e O2, realizada com os dados do período total de experimento, são apresentados nas **Tabelas 42 e 43**, respectivamente. Para o O1, foram isolados três componentes principais, que explicaram 85,3 % da variância dos dados e, para o O2, foram isolados também três componentes principais, que explicaram 87 % da variância dos dados.

Tabela 42 – Resultado da análise de componentes principais para os tratamentos e controles realizados com O1 durante o período total de experimento

Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Concentração de óleo	0,116092	-0,955745	0,085710
Proporção de composto	0,953569	0,124266	0,048744
Tempo	-0,067356	0,028282	0,941619
Concentração de TPH	-0,270712	-0,894445	0,160137
Relação C/N	-0,220429	-0,671511	-0,471599
Teor de matéria orgânica	0,906637	0,032407	-0,138735
Teor de sólidos voláteis	0,959892	0,015469	-0,102818
pH	0,909746	0,059558	0,058841
Condutividade elétrica	0,924289	0,230228	-0,016644
Contagem de bolores e leveduras	0,612256	-0,417186	0,398710
Contagem de bactérias	0,765516	-0,363985	0,053337
Taxa de biodegradação (k)	0,062499	0,256908	-0,819504

Tabela 43 – Resultado da análise de componentes principais para os tratamentos e controles realizados com O2 durante o período total de experimento

Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Concentração de óleo	0,159420	0,909333	-0,031880
Proporção de composto	0,969187	-0,169077	0,000924
Tempo	-0,010798	-0,069405	-0,930630
Concentração de TPH	-0,089457	0,898062	-0,310379
Relação C/N	-0,200468	0,845976	0,304843
Teor de matéria orgânica	0,970406	0,105717	0,071829
Teor de sólidos voláteis	0,979219	0,081690	0,055132
pH	0,802544	0,013239	-0,217946
Condutividade elétrica	0,963769	-0,178271	0,104706
Contagem de bolores e leveduras	0,447585	-0,181404	0,379890
Contagem de bactérias	0,573286	0,073269	-0,398541
Taxa de biodegradação (k)	0,073278	-0,123425	0,943886

Para ambos os óleos, foi observada, no primeiro fator, correlação significativa diretamente proporcional entre proporção de composto, teor de matéria orgânica, teor de sólidos voláteis, pH e condutividade elétrica. Com relação à contagem de microrganismos, foi observada correlação nesse fator, na análise dos tratamentos com O1, para bolores, leveduras e bactérias, enquanto, na análise do O2, foi apresentada correlação significativa apenas para a contagem de bactérias.

Observou-se que, independente do tipo de óleo, os tratamentos com maior proporção de composto apresentaram maiores teores de matéria orgânica, sólidos voláteis e condutividade elétrica, sendo esses parâmetros controlados principalmente pela presença desse material. Para os tratamentos com maior proporção de composto, foi também observado maior aumento no pH do meio durante o experimento, proporcionando uma melhoria nas condições para o crescimento das populações microbianas.

Com relação ao desenvolvimento de microrganismos, ambos os óleos apresentaram quantidade inicial e maior crescimento de populações de bactérias que de bolores e leveduras. Os tratamentos com O1 apresentaram maior desenvolvimento, por se tratar de um óleo com componentes de menor peso molecular, sendo de mais fácil utilização no processo metabólico dos microrganismos.

Nos tratamentos e controles com O2 foram observadas contagens mais baixas do que aquelas obtidas para o O1, indicando um menor desenvolvimento das populações microbianas para esse óleo, o que explica as menores correlações resultantes da análise de componentes principais. Isso pode ser devido ao fato de que o O2 apresenta moléculas mais pesadas, pela presença de BPF, dificultando a utilização pelos microrganismos em seu processo metabólico.

A partir dos dados obtidos nas contagens e nos resultados da análise de componentes principais, nota-se uma maior contribuição das bactérias na degradação do O2 do que dos bolores e leveduras. Os estudos realizados por Gallego et al. (2001) e Van Gestel et al. (2003) mostraram a predominância de bactérias do gênero *Acinetobacter* nos experimentos de degradação de hidrocarbonetos, podendo ser encontradas tanto no composto quanto no solo. Para os solos tropicais, pode haver diferença no tipo de microrganismo predominante, devido às diferenças nas condições ambientais. Recomenda-se, para trabalhos futuros, a realização da identificação dos microrganismos predominantes atuando nos processos de biodegradação de hidrocarbonetos em ambiente tropical.

Os maiores crescimentos, de forma geral, foram observados nos primeiros 30 dias de experimento, corroborados pelas maiores taxas de degradação obtidas nesse período, bem como para os tratamentos com a maior proporção de composto. De acordo com Alexander (1999), as bactérias e fungos que metabolizam contaminantes orgânicos necessitam de um substrato para seu crescimento, dessa forma, a adição de materiais orgânicos aos ambientes geralmente estimula a degradação. O aumento da atividade microbiana indica que os microrganismos presentes no composto estão metabolicamente ativos e podem contribuir para o processo de degradação de TPH (COLE et al., 1995 apud NAMKOONG et al., 2002).

Os tratamentos com menor concentração de óleo e menor proporção de composto apresentaram queda nas populações de microrganismos a partir dos 30 dias iniciais, a partir da diminuição da disponibilidade da fonte de carbono preferencial. Já as maiores concentrações de óleo e proporções de composto sustentaram o desenvolvimento das populações por um período mais longo, apresentando crescimento até o final do experimento.

Para os controles, o desenvolvimento de microrganismos foi menor, porém, ainda suficiente para promover a degradação dos contaminantes, embora em menores taxas do que as apresentadas pelos tratamentos com adição de composto (com exceção dos tratamentos com maior concentração do O2). Assim, verifica-se que a atividade microbiológica em um solo tropical é capaz de promover a redução nas concentrações de hidrocarbonetos, porém, esta é estimulada pela adição do composto orgânico, que atua como fonte de nutrientes e de novas populações de microrganismos no solo.

No segundo fator, foram observadas correlações significativas diretas entre a concentração de óleo, a concentração de TPH e a relação C/N. Na caracterização inicial (T0), os tratamentos com O2 apresentaram maiores concentrações de TPH do que os tratamentos equivalentes com O1, com exceção do O1C1P1. Os tratamentos com maior concentração de óleo apresentaram as maiores concentrações de TPH no início e ao longo do experimento, e, ainda, maior relação C/N, devido às altas quantidades de carbono presentes no óleo. Observa-se uma maior contribuição da presença do óleo na composição da relação C/N do que do composto, sendo o composto utilizado, prioritariamente, como fonte de nitrogênio para o desenvolvimento microbiano. A redução da concentração de TPH também apresentou correlação direta com a redução da relação C/N, indicando a degradação da fonte preferencial de carbono ao longo do experimento.

No terceiro fator, foi observada correlação inversamente proporcional entre o tempo e a taxa de biodegradação, sendo que as maiores taxas foram observadas nos primeiros 30 dias de experimento, apresentando redução significativa nas amostragens realizadas no 63º e 91º, mantendo-se praticamente constante nesse período. Para os tratamentos realizados com O2, as taxas de biodegradação foram menores do que as obtidas para o O1, o que se correlaciona com os menores crescimentos observados nas populações de microrganismos.

Como colocado por Saviozzi et al. (2009), a redução na taxa de biodegradação é provavelmente devida à diminuição da disponibilidade do substrato mais facilmente degradável, representado pelo óleo. Esse comportamento pode ser observado nos padrões de crescimento e queda das populações de microrganismos, apresentando, de forma geral, maior crescimento nos primeiros trinta dias, seguido por declínio ou estabilização até o final do experimento. Para o tratamento com maior concentração de óleo e de composto, essa redução foi menos significativa, pela presença de fontes de nutrientes em quantidade suficiente para sustentar o crescimento das populações microbianas por um período mais longo.

5.4.7. Incertezas experimentais

As variações na concentração de TPH ao longo do período de experimento podem ser explicadas pela variabilidade em curto prazo (*short term variability*). Em curtos períodos de análise, as concentrações de contaminantes no solo podem variar aleatoriamente de forma significativa nas diferentes amostragens, em consequência da heterogeneidade distribucional (DEPARTMENT OF HEALTH, 2016).

A variabilidade em curto prazo torna mais difícil a identificação de tendências nos estudos de remediação, sendo que tendências mais claras são observadas em maiores períodos de monitoramento. Além disso, o aumento do intervalo entre os eventos de monitoramento também aumenta a precisão das taxas de atenuação das concentrações em longo prazo (NEWELL e ADAMSON, 2018). Por questões de limitação de tempo e recursos, os experimentos foram conduzidos pelo período de 91 dias, porém, o ideal seria promover o monitoramento por um período mais longo para reduzir o efeito da variabilidade em curto prazo sobre os resultados.

Além disso, destaca-se a influência da heterogeneidade distribucional sobre os resultados. Os aumentos na concentração de TPH observados em certos períodos não se devem à adição de contaminante ao meio, mas à variabilidade na distribuição dos óleos nos tratamentos, sendo a homogeneização dificultada pela textura argilosa do solo, bem como pela viscosidade dos óleos. Pela restrição de recursos, não foi possível realizar a análise das amostras das duplicatas separadamente, sendo analisada uma amostra composta. A análise das duplicatas possibilitaria o cálculo do valor da variância entre as amostras, bem como a análise de variância entre as médias obtidas.

A variabilidade encontrada nos resultados pode ser devida também à variação das condições ambientais durante o experimento, como temperatura e umidade (**Figura 48**).

Figura 48 – Variação das médias de temperatura ambiente e umidade relativa do ar no período do experimento

As variações de temperatura e umidade ambiente provocaram maiores ou menores perdas do conteúdo de água semanalmente nos tratamentos, alterando, dessa forma, as condições ótimas para a degradação dos contaminantes. Além disso, a textura argilosa do solo fez com que os tratamentos, principalmente aqueles com menor proporção de composto, e controles tendessem à compactação e formação de grumos, dificultando a aeração e homogeneização do conteúdo de água adicionado. Observou-se que a adição de composto contribuiu para uma maior retenção da umidade, com menores perdas por evaporação, além de facilitar a aeração, melhorando a estrutura física do solo.

5.4.8. Oportunidades para utilização de composto na remediação de solos contaminados no Brasil

A partir dos resultados obtidos no experimento, observou-se que a adição de composto ao solo apresentou dois efeitos que contribuíram para a degradação dos contaminantes: o aumento da disponibilidade de nutrientes aos microrganismos autóctones do solo e introdução de novos microrganismos no sistema. A presença do composto contribui para o estímulo dos processos metabólicos no solo, promovendo o aumento da degradação dos hidrocarbonetos e preservando a qualidade bioquímica do solo (CECCANTI et al., 2006).

Além disso, o composto promoveu aumento do pH do meio, provendo melhores condições para o desenvolvimento microbiano, além de contribuir na retenção da umidade e facilitar a aeração do solo. As estruturas presentes nos materiais orgânicos no composto contribuem para

a estabilização da estrutura dos solos contaminados (MINNA e JORGENSEN, 1997), o que é particularmente importante no caso de solos argilosos, que apresentam maior dificuldade de aeração e, conseqüentemente, menor disponibilidade de oxigênio para estímulos dos processos de degradação aeróbios.

Assim, a adição de composto mostra-se como uma técnica promissora para a remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos, promovendo a degradação dos contaminantes e contribuindo para melhoria das características físicas, químicas e biológicas do solo. A adoção dessa técnica pode ser considerada como uma alternativa de remediação sustentável, por promover benefícios ambientais, econômicos e sociais aliados à redução dos contaminantes no meio.

Com relação ao aspecto ambiental, consideram-se os impactos no ar, solo, água, ecologia, utilização de recursos naturais e geração de resíduos. Em primeiro lugar, tem-se a questão da geração de resíduos sólidos orgânicos no Brasil, que ultrapassa 40 milhões de toneladas por ano. A utilização do composto como técnica de remediação estimularia a destinação de parte desses resíduos ao processo de compostagem, diminuindo sua destinação a aterros sanitários e lixões, contribuindo para a diminuição da geração de gases de efeito estufa e contaminação dos solos e águas subterrâneas pela geração de chorume.

A adição de composto ao solo também promove o sequestro de carbono, podendo desempenhar papel importante na mitigação das mudanças climáticas, além da reciclagem de nutrientes, melhoria das funções biológicas, aumento da fertilidade física e diminuição do processo de degradação do solo a partir da erosão, pela melhoria da estabilidade de seus agregados (DIACONO e MONTEMURRO, 2010; OLDFIELD et al., 2018). Sendo utilizado na remediação contaminados, contribui para a melhoria do ambiente para o desenvolvimento da macro e microfauna e de espécies vegetais, consumindo, ainda, baixa quantidade de energia em sua aplicação.

Como apontado por Adekunle (2011), a utilização do composto como técnica de remediação apresenta limitações no tempo de resposta, devido à dificuldade de obtenção desse material em quantidades necessárias para o tratamento de volumes elevados de solos contaminados, por causa da baixa segregação dos resíduos orgânicos na fonte e do pequeno volume destinado à compostagem. Dessa forma, uma estratégia efetiva seria o estímulo à segregação na fonte e compostagem dos resíduos orgânicos gerando um produto de boa qualidade que pode ser armazenado e estar disponível para utilização quando necessário.

Do ponto de vista socioeconômico, a compostagem dos resíduos orgânicos, além de representar um avanço na sustentabilidade dos sistemas de gestão de resíduos, pode contribuir para a geração de emprego e renda, a partir da formação de cooperativas com catadores informais para treinamento e atuação em centrais de compostagem. A utilização do composto na remediação promove a economia de recursos a partir da redução da destinação de resíduos em aterros e da baixa necessidade de utilização de energia e outros insumos. A técnica pode ser aplicada para tratamento dos contaminantes *in situ*, reduzindo os gastos, emissões e riscos relacionados ao transporte, além de dispensar a necessidade de preparação de novas áreas para o armazenamento e tratamento dos materiais contaminados.

Uma das preocupações levantadas sobre a compostagem de larga escala em áreas urbanas é a destinação do composto, uma vez que nem sempre existem áreas agrícolas próximas aos centros urbanos, resultando em altos custos de transporte. Assim, a utilização do composto na remediação de solos contaminados é uma estratégia para aplicação do produto da compostagem de RSU, podendo ser utilizado em áreas urbanas, apresentando custo de transporte e utilização reduzido e, conseqüentemente, diminuindo os custos do processo de remediação.

Por fim, essa estratégia vai ao encontro dos princípios e objetivos da Política Nacional de Resíduos Sólidos e contribui também para o cumprimento de alguns dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) colocados pela Organização das Nações Unidas (ONU), como a erradicação da pobreza; promoção do crescimento econômico sustentado, emprego pleno e produtivo e trabalho decente para todos; redução das desigualdades; tornar as cidades mais sustentáveis; combate às mudanças climáticas; e promoção do uso sustentável dos ecossistemas terrestres, diminuindo a degradação do solo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O experimento em escala laboratorial realizado no presente trabalho buscou avaliar a adição de composto orgânico para tratamento de um solo argiloso contaminado por diesel (O1) e por uma mistura de óleo BPF, diesel e querosene (O2), a partir da simulação da técnica de *landfarming*. Foram utilizadas duas concentrações de óleo (10 g/kg e 100 g/kg) e duas proporções de solo:composto (1:0,1 e 1:0,5). Para avaliação do processo de degradação, foram monitorados os seguintes parâmetros: concentração de TPH, relação C/N, teores de matéria orgânica e sólidos voláteis, pH, condutividade elétrica, contagens de microrganismos (bactérias, bolores e leveduras) e taxa de biodegradação.

Os resultados indicam maiores reduções das concentrações de TPH ao final do experimento (91 dias) para os tratamentos realizados com o O1, por se tratar de um óleo de menor viscosidade e com componentes de menor peso molecular que o O2, sendo de mais fácil biodegradação. Para o O1, a maior redução foi obtida no tratamento com a menor concentração de óleo e menor proporção de composto, sendo que, para a maior concentração de óleo, a redução foi bastante similar para ambas as proporções de composto.

Para o O2, as maiores reduções na concentração de TPH também foram observadas nos tratamentos com menor concentração de óleo, os quais apresentaram resultados próximos para as duas proporções de composto. Isso indica que a adição de composto na proporção 1:0,1 foi suficiente para estimular a atividade de biodegradação no solo, possibilitando o tratamento de maiores volumes de solo com uma menor quantidade desse melhorador orgânico.

Para os tratamentos com a maior concentração do O2, os resultados obtidos foram menos satisfatórios, apresentando reduções próximas ou menores do que aquela encontrada para o controle. A presença de componentes de maior peso molecular e a maior viscosidade do O2 possivelmente dificultaram sua degradação, por promover uma maior aderência às partículas coloidais do meio. A presença do composto, nesse caso, com alta quantidade de matéria orgânica e, conseqüentemente, alta CTC, tem efeito contrário no processo de biodegradação, pois promove a sorção do óleo em sua superfície e seu interior, tornando-o menos disponível para utilização pelos microrganismos em seu metabolismo.

Para os controles, foram encontradas também altas reduções de TPH ao final do experimento, sendo, principalmente no caso do O2, próximas às reduções obtidas para os tratamentos com adição de composto. Isso indica que as características dos solos tropicais,

como atividade biológica, temperatura e umidade se mostram também efetivas no estímulo à degradação dos hidrocarbonetos, sendo, na maior parte das vezes, potencializadas pela presença do composto. Este assume o papel de incrementar a disponibilidade de nutrientes aos microrganismos autóctones do solo, bem como de prover novas populações de organismos metabolicamente ativos que podem auxiliar no aumento da degradação dos poluentes.

A diminuição da concentração de TPH ao longo do experimento não apresentou comportamento linear, sendo observadas altas variações em alguns períodos de amostragem. Isso se deve à variabilidade em curto prazo e à heterogeneidade distribucional observada nos processos de remediação, tornando difícil a identificação de tendências claras de redução. Por questão de limitação de tempo e recursos, os experimentos somente puderam ser monitorados durante um período de 91 dias. Dessa forma, recomenda-se a extensão do tempo de monitoramento em trabalhos futuros, de forma a reduzir o efeito da variabilidade em curto prazo sobre os resultados.

Houve também influência das condições ambientais sobre os tratamentos, que foram conduzidos de forma a representar da melhor forma possível as condições que poderiam ser encontradas no campo. A variação da temperatura e umidade ambiente ao longo do experimento resultou em maiores ou menores perdas de água por evaporação, sendo que a característica argilosa do solo também dificultou a distribuição totalmente homogênea tanto dos contaminantes quanto da água adicionada para controle de umidade semanalmente. Nesse ponto, observou-se uma melhoria da estrutura do solo nos tratamentos com adição de composto, reduzindo as perdas de umidade, compactação e formação de grumos e facilitando a aeração.

Os resultados para os teores de carbono e nitrogênio, bem como teores de matéria orgânica e sólidos voláteis, pH e condutividade elétrica foram similares para ambos os óleos. Foram encontrados maiores teores de carbono e nitrogênio para os tratamentos com adição de composto e, secundariamente, para os com maior concentração de óleo. Observaram-se quedas no teor de carbono ao longo do experimento, sendo mais significativas nos tratamentos que apresentaram maior redução de TPH, enquanto o teor de nitrogênio se manteve praticamente constante. Isso indica a utilização preferencial do óleo como fonte de carbono pelos microrganismos, atuando o composto na suplementação de nutrientes secundários, como o nitrogênio, que se tornam limitantes quando a fonte de carbono é abundante.

Assim, foi observada redução na relação C/N ao longo do experimento para todos os tratamentos, devendo-se, principalmente, à degradação da fonte preferencial de carbono, já que os teores de nitrogênio apresentaram pouca variação. A maior degradação do óleo em comparação com da matéria orgânica pode ser observada também da menor diminuição dos teores de matéria orgânica e pouca variação dos teores de sólidos voláteis, respectivamente. Observou-se a contribuição do composto no aumento do teor de matéria orgânica do solo, sendo essencial para sustentar a atividade microbiana e promover a degradação dos hidrocarbonetos.

Os tratamentos com adição de composto apresentaram maior aumento do pH ao longo do experimento, alterando as características do meio de ácido para levemente ácido ou neutro. O aumento do pH contribuiu na melhoria das condições para o desenvolvimento dos microrganismos, favorecendo, assim, a atividade de biodegradação. A adição de composto também promoveu o aumento da condutividade elétrica do meio, sendo que as quedas ao longo do experimento, principalmente para os tratamentos com maior proporção de composto, indicam a retenção de cátions na superfície da matéria orgânica, diminuindo sua presença em solução.

Os tratamentos com composto apresentaram maior crescimento de microrganismos ao longo do experimento, sendo este maior nos tratamentos com o O1 do que com o O2. Foram observadas maiores populações de bactérias que de bolores e leveduras, especialmente para os tratamentos com O2.

Os maiores crescimentos das populações de microrganismos foram observados nos primeiros trinta dias, resultando em uma maior taxa de biodegradação nesse período. Os tratamentos com maior concentração de óleo e maior proporção de composto sustentaram o desenvolvimento dessas populações por um período mais longo, devido a uma maior disponibilidade de nutrientes primários e secundários para utilização em seu metabolismo. Recomenda-se, em trabalhos futuros, a realização da identificação desses microrganismos, para verificar quais espécies melhor se adequaram e contribuíram para a degradação dos hidrocarbonetos no solo.

Dessa forma, os resultados do presente trabalho indicam que a adição de composto ao solo é uma técnica eficaz para a remediação de hidrocarbonetos de petróleo, promovendo a melhoria das condições físicas, químicas e biológicas do meio, favorecendo a degradação. Porém, essa adição deve ser realizada em proporção adequada, para que a presença da matéria

orgânica tenha o principal efeito de estimular a degradação a partir da adequação das condições para o desenvolvimento dos microrganismos, ao invés do efeito de sorção, que diminui a disponibilidade dos contaminantes ao metabolismo microbiano.

A utilização do composto, além de ser uma forma de reduzir os impactos ambientais causados pela disposição dos resíduos orgânicos em aterros sanitários ou lixões, ainda contribui para a melhoria das condições do solo, redução da geração de gases de efeito estufa, combate às mudanças climáticas e geração de emprego e renda. Pode ser, dessa forma, considerada uma técnica de remediação sustentável, promovendo a degradação dos contaminantes e gerando impactos positivos sob os aspectos econômicos, sociais e ambientais.

Destaca-se que os estudos no Brasil sobre a utilização dessa técnica para remediação de áreas contaminadas ainda são incipientes, tendo apresentado maior desenvolvimento em países temperados. A partir dos resultados obtidos percebeu-se que, para os solos tropicais, a adição de composto em menores quantidades já é suficiente para estimular os processos de degradação, sendo estes menos influenciados, por exemplo, por variações extremas de temperatura ao longo do ano.

A metodologia do presente estudo foi obtida a partir da adaptação dos procedimentos utilizados em ambientes temperados, porém, considera-se que há diferenças importantes relacionadas à temperatura, quantidade e tipo de microrganismos, velocidade das reações e composição dos resíduos em ambientes tropicais. Dessa forma, nota-se uma grande oportunidade de utilização do composto nesses ambientes, por apresentarem condições mais favoráveis para o desenvolvimento dos microrganismos, aumentando a velocidade dos processos de degradação.

Por fim, deve-se considerar que, como as demais técnicas de remediação, a aplicação de composto para o tratamento de solos contaminados apresenta suas limitações. Apesar de ser uma estratégia que pode ser aplicada *in situ*, a necessidade de contato entre o solo contaminado e o composto requer, na maior parte das vezes, um processo de escavação, principalmente quando os poluentes se encontram a uma maior profundidade, para a criação de biopilhas ou aplicação do processo de *landfarming*. Dessa forma, a partir dos parâmetros obtidos nos testes em laboratório, recomenda-se a realização de testes em campo para verificação da eficiência da técnica, de forma a estimular sua aplicação em maior escala para remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo no Brasil.

7. CONCLUSÕES

- As maiores reduções das concentrações de TPH ao final do experimento foram observadas para os tratamentos realizados com óleo diesel, variando de 61,7 % a 87,6 %;
- A maior redução (87,6 %) foi observada no tratamento com a concentração de óleo diesel de 10 g/kg e proporção de composto de 1:0,1;
- Para os tratamentos com a mistura de óleo BPF, diesel e querosene, foram observadas reduções na concentração de TPH ao final do experimento variando entre 19,8 % e 59,4 %;
- A proporção de composto de 1:0,1 foi suficiente para estimular a atividade de biodegradação no solo;
- A proporção de composto de 1:0,5, principalmente no caso dos tratamentos com a mistura de óleo BPF, diesel e querosene, indicou efeito de sorção dos contaminantes pela matéria orgânica, tornando-os menos disponíveis para utilização pelos microrganismos;
- Os controles também apresentaram altas reduções de TPH (de 40,1 % a 71,8 %), indicando que as características físicas, químicas e biológicas dos solos tropicais se mostram efetivas no estímulo à biodegradação dos hidrocarbonetos, podendo ser potencializadas pela presença do composto;
- Foi observada alta influência da heterogeneidade distribucional dos contaminantes nos resultados de TPH ao longo do experimento, tanto pela característica argilosa do solo utilizado quanto pela viscosidade dos óleos;
- A redução na relação C/N ao longo do experimento indicou a degradação preferencial dos óleos como fonte primária de nutrientes pelos microrganismos;
- Os tratamentos com adição de composto apresentaram aumento do pH ao longo do experimento, promovendo a melhoria das condições para o desenvolvimento biológico;
- Os tratamentos com adição de composto apresentaram maior crescimento de populações de microrganismos ao longo do experimento (bactérias, bolores e leveduras), sendo as maiores taxas de biodegradação observadas nos primeiros 30 dias de experimento;

- Os resultados indicam que a adição de composto ao solo é uma técnica eficaz para remediação de hidrocarbonetos de petróleo, devendo, porém, ser realizada em proporção adequada;
- Sugere-se a realização de testes em campo para confirmação dos resultados obtidos em laboratório.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7181 – Solo – Análise Granulométrica**. Rio de Janeiro, RJ, 2016. 13 p.
- _____. **NBR 6457 – Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização**. Rio de Janeiro, RJ, 1986. 9 p.
- _____. **NBR 6502 – Rochas e Solos**. Rio de Janeiro, RJ, 1995. 18 p.
- _____. **NBR 6508 – Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm – Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, RJ, 1984. 8 p.
- ABRELPE – Associação de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2016**. ABRELPE: São Paulo, 2016. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2016.pdf>. Acesso em 03 jun. 2018.
- ADEKUNLE, I. M. Bioremediation of soils contaminated with Nigerian petroleum products using composted municipal wastes. **Bioremediation Journal**, v.15, n.4, p.230-241, 2011.
- ALEXANDER, M. **Biodegradation and Bioremediation**. Academic Press, 1999, 2 ed.
- AMLURB – Autoridade Municipal de Limpeza Urbana. **Estudo Ambiental Simplificado do Projeto Feiras e Jardins Sustentáveis (3ª Etapa)**. São Paulo: Prefeitura Municipal de São Paulo/Secretaria de Serviços, 2016.
- ANDRADE, J. A. ; AUGUSTO, F. ; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, São Paulo, v.35, n.3, p.17-43, 2010.
- ANSI – American National Standard Institute. **N432: radiological safety for the design and construction of apparatus for gamma radiography**. Washington, D.C.: ANSI, 1980.
- ASTM – American Society for Testing and Materials. **D4052-15 - Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter**. ASTM, 2015.
- _____. **D445 – 15a - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**. ASTM, 2015.
- _____. **E1621 – 13 - Standard Guide for Elemental Analysis by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry**. ASTM, 2013.
- _____. **D5373-A - Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke**. ASTM, 2016.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)**. Atlanta: ATSDR, 1999. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts123.pdf>. Acesso em 10 set. 2015.
- BARDOS, P. Progress in Sustainable Remediation. **Remediation**, 2014, p-1-10.
- BOULDING, J. R.; GINN, J. S. **Practical Handbook of Soil, Vadose Zone and Ground-Water Contamination: Assessment, Prevention and Remediation**. Florida: CRC Press, 2004.

BRAIDA, J. A. ; BAYER, C. ; ALBUQUERQUE, J. A. ; REICHERT, J. M. Matéria orgânica e seu efeito na física do solo. **Tópicos de Ciência do Solo**, v.7, 2011, p.221-278.

BRASIL. Decreto-Lei Nº 1.413, de 14 de agosto de 1975. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 ago. 1975. p. 10289.

_____. Lei Nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, ago. 2010.

_____. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília: MMA, 2011.

CECCANTI, B.; MASCIANDARO, G.; GARCIA, C.; MACCI, C.; DONI, S. Soil bioremediation: combination of earthworms and compost for the ecological remediation of a hydrocarbon polluted soil. **Water, Air and Soil Pollution**, v.177, p.383-397, 2006.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Texto explicativo – Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2013. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/texto-explicativo.pdf>. Acesso em 05 abr. 2017.

_____. **Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas do Estado de São Paulo**. CETESB: 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2018/01/Munic%C3%ADpios.pdf>. Acesso em 02 jul. 2018.

CHAGAS-SPINELLI, A. C. **Biorremediação de solo argiloso contaminado por hidrocarbonetos poliaromáticos provenientes de derrame de óleo diesel**. 2007. Tese (Doutorado em Geociências) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

CHEN, M.; XU, P.; ZENG, G.; YANG, C.; HUANG, D.; ZHANG, J. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs. **Biotechnology Advances**, v. 33, p. 745-755, 2015.

CL:AIRE – Contaminated Land: Applications in Real Environments. **The use of compost in the regeneration of brownfield land**. London: CL:AIRE, abr. 2008.

_____. **A Framework for assessing the sustainability of soil and groundwater remediation**. London: CL:AIRE & SURF, mar. 2010.

_____. **An Illustrated Handbook of LNAPL Transport and Fate in the Subsurface**. London: CL:AIRE, 2014.

_____. **CL:AIRE Membership**. Disponível em: <http://www.claire.co.uk/membership?showall=&start=1>. Acesso em 05 fev. 2017.

COLE, G. M. **Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites**. Florida: CRC Press, 1994.

COMMON FORUM. **Common Forum on Contaminated Land in Europe**. Disponível em: <http://www.commonforum.eu/index.asp>. Acesso em 05 fev. 2017.

COMPOST FOR SOILS. **Opportunities for the use of recycled organics in the bioremediation industry**. Australia: Compost for Soils, 2011.

CUNHA, R. C. A. **Prefácio**. In: MORAES, S. L.; TEIXEIRA, C. E.; MAXIMIANO, A. M. S. (orgs.). Guia de elaboração de planos e intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas. 1 ed. São Paulo: IPT/BNDES, 2014.

DEPARTMET OF HEALTH. **Sampling theory and variability of contaminant concentrations in soil**. State of Hawaii, 2016. Disponível em: <http://www.hawaiiidoh.org/TGM.aspx?p=0401a.aspx>. Acesso em 12 jul. 2018.

DIACONO, M.; MONTEMURRO, F. Long-term effects of organic amendments on soil fertility – a review. **Agronomy for Sustainable Development**, v.30, 2010, p.401-422.

DNER – Departamento Nacional de Estradas e Rodagem. **DNER-ME 093/94** – Solos – determinação da densidade real. 1994, 4 p.

_____. **DNER-ME 213/94** – Solos – determinação do teor de umidade. 1994, 3 p.

EL MAHDI, A. M.; AZIZ, H. A. **Hydrocarbon Biodegradation Using Agro-Industrial Wastes as Co-Substrates**. In: BHAKTA, J. N. Handbook of Research on Inventive Bioremediation Techniques. IGI Global, 2017. p.155-185.

ELLIS, D. E; HADLEY, P. W. Sustainable Remediation White Paper - Integrating Sustainable Principles, Practices, and Metrics into Remediation Projects. **US Sustainable Remediation Forum**, 2009.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.

_____. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2 ed. Brasília, DF, 2009.

_____. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999.

ENGLERT, C. J. ; KENZIE, E. J. ; DRAGUN, J. **Bioremediation of Petroleum Products in Soil**. In: CALABRESE, E. J. e KOSTECKI, P. T. Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils. Florida: CRC Press, 1992. p. 111-129.

FAUCETTE, B. Compost's role in hydrocarbon remediation. **BioCycle**, v.51, n.9, 2010, p.38.

FINGAS, M. **The basics of oil spill cleanup**. Florida: CRC Press, 2000.

GALITSKAYA, P. Y.; GUMEROVA, R. K.; SELIVANOVSKAYA, S. Y. Bioremediation of oil waste under field experiment. **World Applied Science Journal**, v.30, n.11, 2014, p. 1694-1698.

GALLEGO, J. L. R. ; LOREDO, J.; LLAMAS, J. F.; VÁZQUEZ, F.; SÁNCHEZ, J. Bioremediation of diesel-contaminated soils: Evaluation of potential in situ techniques by study of bacterial degradation. **Biodegradation**, v.12, 2001, p.325-335.

GANDOLFI, I.; SICOLO, M.; FRANZETTI, A.; FONTANAROSA, E.; SANTAGOSTINO, A.; BESTETTI, G. Influence of compost amendment on microbial community and ecotoxicity of hydrocarbon-contaminated soils. **Bioresource Technology**, v.101, p.568-575, 2010.

GRISI, B.; GRACE, C.; BROOKES, P. C.; BENEDETTI, A. Temperature effects on organic matter and microbial biomass dynamics in temperate and tropical soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v.30, 1998, p.1309-1315.

HADLEY, P.; HARCLERODE, M. Green Remediation or Sustainable Remediation: Moving from Dialogue to Common Practice. **Remediation**, 2015.

HESNAWI, R. M.; MCCARTNEY, D. M. Impact of compost amendments and operating temperature on diesel fuel bioremediation. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.5, p.37-45, 2006.

HICKMAN, Z. A.; REID, B. J. The co-application of earthworms (*Dendrobaena veneta*) and compost to increase hydrocarbon losses from diesel contaminated soils. **Environmental International**, v.34, p.1016-1022, 2008.

HOLLAND, K. S. A Framework for Sustainable Remediation. **Environmental Science Technology**, v.45, 2011, p. 7116-7117.

HORVATH, R. S. Microbial co-metabolism and the degradation of organic compounds in nature. **Bacteriological Reviews**, v.36, n.2, 1972, p.146-155.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. **Geoquímica da interação água/rocha/solo – estudos preliminares**. São Paulo: All Print, 2011.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Manual Técnico de Pedologia**. Rio de Janeiro: IBGE, 2007.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Estudo da mobilidade de óleo contaminante em um solo argilo-arenoso**. Relatório Técnico 148 327-205, dez. 2016.

ISWA – International Solid Waste Association. **Evaluation and Recommendation Report of the Pilot Composting Plant in the Lapa District of the City of Sao Paulo**. Italy: ISWA & CCAC, 2016.

ITRC – Interstate Technology & Regulatory Council. **Green and Sustainable Remediation: State of the Science and Practice**. Washington, DC: ITRC, 2011.

JØRGENSEN, K. S.; PUUSTINEN, J.; SUORTTI, A. M. Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles. **Environmental Pollution**, v.107, p.245-254, 2000.

KIEHL, E. J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto**. Piracicaba, 1998.

_____. **Manual de Edafologia: Relações Solo-Planta**. Ouro Fino: Editora Agronômica Ceres, 1979.

LAL, R.; SHUKLA, M. K. **Principles of Soil Physics**. New York: Marcel Dekker, 2004.

LEE, S. H.; OH, B. I.; KIM, J. G. Effect of various amendments on heavy mineral oil bioremediation and soil microbial activity. **Bioresource Technology**, v.99, n.7, 2008, p. 2578-2587.

LEO, P.; ALLI, R. C. P.; LINHARES, D. C.; SILVA, E. S.; MATSUBARA, R. M. S.; RODRIGUES, M. F. A. **Processos biológicos: biorremediação**. In: MORAES, S. L.;

TEIXEIRA, C. E.; MAXIMIANO, A. M. S. (orgs.). Guia de elaboração de planos e intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas. 1 ed. São Paulo: IPT/BNDES, 2014. Cap. 8.

MAO, D.; LU, L.; REVIL, A.; ZUO, Y.; HINTON, J.; REN, Z. J. Geophysical monitoring of hydrocarbon-contaminated soils remediated with a bioelectrochemical system. **Environmental Science and Technology**, v.50, 2016, p. 8205-8213.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº25/2009**, de 23 de julho de 2009. Normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. Brasília: MAPA, 2009.

_____. **Instrução Normativa nº53/2013**, de 24 de outubro de 2013. Brasília: MAPA, 2013.

MARCELINO, M. **Análise de TPH: a polêmica do resultado apresentado**. 04 nov. 2015. Disponível em: <https://www.linkedin.com/pulse/an%C3%A1lise-de-tph-pol%C3%AAmica-do-resultado-apresentado-marcelino?forceNoSplash=true>. Acesso em 25.08.2016.

MAXIMIANO, A. M. S.; MORAES, S. L. **Investigação para remediação**. In: MORAES, S. L.; TEIXEIRA, C. E.; MAXIMIANO, A. M. S. (orgs.). Guia de elaboração de planos e intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas. 1 ed. São Paulo: IPT/BNDES, 2014. Cap. 5.

McLAREN, R.; CAMERON, K. **Soil Science: sustainable production and environmental protection**. Auckland: Oxford University Press, 1996.

MINNA LANE, M.; JORGENSEN, K. S. Effective and safe composting of chlorophenol-contaminated soil in pilot scale. **Environmental Science and Technology**, v. 31, 1997, p.371-378.

MUDHOO, A.; MOHEE, R. **Bioremediation and Sustainability – Research and Applications**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2012.

NAMKOONG, W.; HWANG, E. Y.; PARK, J. S.; CHOI, J. Y. Bioremediation of diesel contaminated soil with composting. **Environmental Pollution**, v. 119, p.23-31, 2002.

NATHANAIL, P. **Sustainable Remediation Progress Update – ISO/TC 190/ SC 7/ WG 12**. Disponível em: http://www.commonforum.eu/Documents/Meetings/2014/Berlin/3B_20140514_ISOTC190SC7WG12_update_Nathanail.pdf. Acesso em 02 fev. 2017.

NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. **Total carbon, organic carbon and organic matter**. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R., eds. Methods of soil analysis: Chemical and microbiological properties. Part 2. Madison, Soil Science Society of America, 1982. p.539-579.

NEWELL, C.; ADAMSON, D. **Monitoring Frequency**. In: Natural Attenuation of Groundwater Contaminants: New Paradigms, Technologies and Applications. Rice University Course, 2018. Disponível em: <https://www.coursera.org/lecture/natural-attenuation-of-groundwater-contaminants/monitoring-frequency-hId4e>. Acesso em 12 jul. 2018.

NICOLE – Network for Industrially Contaminated Land in Europe. **NICOLE Members per November 2015.** Disponível em: <http://www.nicole.org/uploadedfiles/Memberslist%20per%20November%202015.pdf>. Acesso em 04 mar. 2017.

NOGUEIRA, J. B. **Mecânica dos Solos – Ensaio de Laboratório**. São Carlos: Gráfica EESC/USP, 1995.

OLDFIELD, T. L. Biochar, compost and biochar-compost blend as options to recover nutrients and sequester carbon. **Journal of Environmental Management**, v.218, 2018, p. 465-476.

PETROBRAS. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico-FISPQ: **Óleo Diesel S-10**. PETROBRAS, 2014.

_____. **Formas de comercialização do óleo diesel**. s.d. Disponível em: http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-seu-veiculo/oleo-diesel/!ut/p/z1/jZDBCslwEES_pV-Q2djGXFcIwVApatPWXCSnEtDqQfx-PbcYu7eBNzPLiCAGEab4TmN8pccUb199CepqUVtqSnLNodyAj6baceuk9RD9DDCVBjNUp1uSOJEla_z4cYx1_gwQ8vG9CLkKdHIOaHIGrLbMtSPCGYuE5Qb_vnjevR-Q9iMXxQepAJA-/. Acesso em 26 ago. 2016.

_____. **Óleo Combustível – Informações Técnicas**. Versão 1.3. PETROBRAS, 2013.

POTTER, T. L. Differentiation of crude oil and refined petroleum products in soil. In: CALABRESE, E. J.; KOSTECKI, P. T. **Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils**. Chelsea, MI: Lewis Publisher, 1992b.

POTTER, T. L. Fingerprint Petroleum Products: Unleaded Gasolines. In: CALABRESE, E. J.; KOSTECKI, P. T. **Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils**. Chelsea, MI: Lewis Publisher, 1992a.

RISER-ROBERTS, E. **Remediation of Petroleum Contaminated Soils: Biological, Physical and Chemical Processes**. Florida: CRC Press, 1998.

RIZZO, E.; BARDOS, P.; PIZZOL, L.; CRITTO, A.; GIUBILATO, E.; MARCOMINI, A.; ALBANO, C.; DARMENDRAIL, D.; DÖBERL, G.; HARCLERODE, M.; HARRIES, N.; NATHANAIL, P.; PACHON, C.; RODRIGUEZ, A.; SLENDERS, H.; SMITH, G. Comparison of international approaches to sustainable remediation. **Journal of Environmental Management**, 2016, p. 1-14.

ROCCHETTI, L.; BEOLCHINI, F.; CIANI, M.; DELL'ANNO, A. Improvement of bioremediation performance for the degradation of petroleum hydrocarbons in contaminated sediments. **Applied and Environmental Soil Science**, v.2011, p.1-8, 2011.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 997, de 31 de maio de 1976. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, 01 de junho de 1976. Seção 1, p.1.

_____. Lei Nº 13.577, de 08 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, 09 jul. 2009. Seção 1, p.1.

SARKAR, D; FERGUSON, M.; DATTA, R.; BIRNBAUM, S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. **Environmental Pollution**, v. 136, p.187-195, 2005.

SAVIOZZI, A.; CARDELLI, R.; COZZOLINO, M. Bioremediation with compost of a diesel contaminated soil: monitoring by dehydrogenase activity and basal respiration. **Compost Science and Utilization**, v.17, n.1, p.55-60, 2009.

SAYARA, T.; SARRÀ, M.; SÁNCHEZ, A. Optimization and enhancement of soil bioremediation by composting using the experimental design technique. **Biodegradation**, v.21, n.3, 2010, p. 345-356.

SEMPLE, K. T.; REID, B. J.; FERMR, T. R. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. **Environmental Pollution**, v.112, p.269-283, 2001.

SENESI, N. **The environmental role of organic matter in the fate and behaviour of trace metals and organic pollutants**. Toulouse: Goldschmidt Conference, 1998.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2.ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos – 2016**. Brasília: SNIS, 2018.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry – Genesis, Composition, Reactions**. New York: John Wiley and Sons, 1994.

SURF – Sustainable Remediation Forum. **Green and Sustainable Remediation Policies**. Disponível em: <http://www.sustainableremediation.org/regulatory-agencies/>. Acesso em 02 mar. 2017.

TAN, K. H. **Environmental Soil Science**. New York: Marcel Dekker, 1994.

TAN, K. H. **Humic Matter in Soil and the Environment**. 2 ed. Florida: CRC Press, 2014.

TEN, K.; KIRIENKO, O. A.; IMRANOVA, E. L. Effect of photosynthetic bacteria and compost on degradation of petroleum products in soil. **Applied Biochemistry and Microbiology**, v.40, n.2, p.181-185, 2004.

TOLEDO, M. C. M. et al. **Intemperismo e formação do solo**. In: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAIOLI, F (orgs.). Decifrando a Terra. Companhia Editora Nacional, 2003.

USDA – United States Department of Agriculture. **Soil Taxonomy**. Washington, D.C: USDA, 1975.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **An analysis of composting as an environmental remediation technology**. United States: EPA, abr. 1998. 116 p.

_____. **Method 9045 D – Soil and Waste pH**. 2004, 5 p.

_____. **Green Remediation: Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites**. Washington, D.C.: USEPA, 2008.

VAN GESTEL, K.; MERGAERT, J.; SWINGS, J.; COOSEMANS, J.; RYCKEBOER, J. Bioremediation of diesel oil-contaminated soil by composting with biowaste. **Environmental Pollution**, v.125, p.361-368, 2003.

VEGTER, J.; LOWE, J.; KASAMAS, H. (eds). **Sustainable Management of Contaminated Land: An Overview**. Viena: CLARINET, 2002.

VEIGA, I. G. ; QUEIROZ, A. F. S. ; CELINO, J. J. ; TRIGÜIS, J. A. **Grau de comprometimento ambiental dos sedimentos superficiais em manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia**. III Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, 2005.

WANG, S. Y.; KUO, Y. C.; HONG, A.; CHANG, Y. M.; KAO, C. M. Bioremediation of diesel and lubricant oil-contaminated soils using enhanced landfarming system. **Chemosphere**, v.164, 2016, p.558-567.

WEINER, E. R. **Applications of Environmental Chemistry: A Practical Guide for Environmental Professionals**. Florida: CRC Press, 2000.

WIEDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S. ; NEWELL. C. J.; WILSON, J. T. **Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface**. New York: John Wiley and Sons, 1999.

WONG, J. H. C.; LIM, C. H.; NOLEN, G. L. **Design of Remediation Systems**. Florida: CRC Press, 1997.

YONG, R. N.; MULLIGAN, C. N. **Natural Attenuation of Contaminants in Soils**. Florida: CRC Press, 2004.

ZARONI, M. J.; SANTOS, H. G. **Formação do solo**. EMBRAPA, 2016. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000gn362j9v02wx5ok0liq1mqy0jc9b7.html. Acesso em 22 dez. 2016.