

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL

FERNANDA VIEIRA DE OLIVEIRA

**FITORREMEDIAÇÃO DE CLOROBENZENOS EM LODO DE ESGOTO COM AERAÇÃO E
COMPOSTAGEM**

**Montes Claros
2020**

Fernanda Vieira de Oliveira

**FITORREMEDIAÇÃO DE CLOROBENZENOS EM LODO DE ESGOTO COM AERAÇÃO E
COMPOSTAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal.

Orientador: Regynaldo Arruda Sampaio

Montes Claros
Agosto de 2020

Oliveira, Fernanda Vieira de

O48f Fitorremediação de clorobenzenos em lodo de esgoto com aeração e compostagem /
2020 Fernanda Vieira de Oliveira. Montes Claros, 2020.

60 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Área de concentração em Produção Vegetal. Universidade Federal de Minas Gerais / Instituto de Ciências Agrárias.

Orientador(a): Regynaldo Arruda Sampaio.

Banca examinadora: Charles Martins Aguilar, Luiz Arnaldo Fernandes, Altina Lacerda Nascimento, Regynaldo Arruda Sampaio.

Inclui referências: f. 24-27; 56-59.

1. Biodegradação. 2. Resíduos. 3. Adubos compostos. I. Sampaio, Regynaldo Arruda. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Ciências Agrárias. III. Título.

CDU: 628.4



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Agrárias
Mestrado em Produção Vegetal

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos 18 dias do mês de agosto de 2020, às 14:00 horas, sob a Presidência do Professor Regynaldo Arruda Sampaio, D. Sc. (Orientador /ICA-UFMG) e com a participação dos Professores Luiz Arnaldo Fernandes, D. Sc. (ICA-UFMG), Charles Martins Aguiar, D. Sc. (ICA/UFMG) e a Pós-doutoranda Altina Lacerda Nascimento, reuniu-se, por videoconferência, a Banca de defesa de dissertação de **FERNANDA VIEIRA DE OLIVEIRA**, aluna do Curso de Mestrado em Produção Vegetal. O resultado da defesa de dissertação intitulada: **FITORREMEDIAÇÃO DE CLOROBENZENOS EM LODO DE ESGOTO COM AERAÇÃO E COMPOSTAGEM**", sendo a aluna considerada (aprovada/reprovada) **APROVADA**. E, para constar, eu, Professor Regynaldo Arruda Sampaio, Presidente da Banca, lavrei a presente ata que depois de lida e aprovada, será assinada por mim e pelos demais membros da Banca examinadora.

OBS.: A aluna somente receberá o título após cumprir as exigências do ARTIGO 68 do regulamento do Curso de Mestrado em Produção Vegetal, conforme apresentado a seguir:

Art. 68 Para dar andamento ao processo de efetivação do grau obtido, o candidato deverá, após a aprovação de sua Dissertação ou Tese e da realização das modificações propostas pela banca examinadora, se houver, encaminhar à secretaria do Colegiado do Programa, com a anuência do orientador, no mínimo 3 (três) exemplares impressos e 1 (um) exemplar eletrônico da dissertação ou, 4 (quatro) exemplares impressos e 1 (um) exemplar eletrônico da tese, no prazo de 60 (sessenta) dias.

Montes Claros, 18 de agosto de 2020.

Regynaldo Arruda Sampaio
Orientador

Luiz Arnaldo Fernandes
Membro

Charles Martins Aguiar
Membro

Altina Lacerda Nascimento
Membro

Dedico este trabalho a Deus. Sem Ele nada seria possível. “Porque somos criação de Deus realizada em Cristo Jesus para fazermos boas obras, as quais Deus preparou antes para nós as praticarmos”.

(Efésios 2:10)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela força maior, sem a qual nada seria possível.

Aos meus pais Gildemar Vieira e Edenice Pereira e irmãos Fabrício e Flávia, que sempre estiveram presentes, apoiando-me e dando-me forças para que eu continuasse a luta durante esta etapa de minha vida.

Ao meu namorado Wanderson, por todo o carinho, amor, amizade, respeito, compreensão, incentivo e cumplicidade.

Ao Prof. Reginaldo, pela orientação, suporte, incentivo, dedicação e ensinamentos. Fonte de inspiração profissional, a qual seguirei durante minha carreira. Meus sinceros agradecimentos.

Aos meus amigos Ana Clara, Jonas e Rayane, que estiveram ao meu lado por toda esta jornada, compartilhando comigo os desafios deste trajeto, dividindo sufocos e alegrias, proporcionando-me momentos incríveis, além de toda a ajuda durante a condução do trabalho.

Ao Paulo Henrique que, mesmo distante, apoiou-me e ajudou-me durante todo o trajeto do mestrado. Obrigada pela amizade, companheirismo e suporte.

Aos colegas de trabalho em laboratório Gustavo, Adelaine, Maria, Jessica e, em especial, Márcio por todo o apoio, ajuda e momentos de alegria compartilhados.

Aos amigos que participaram na condução do trabalho: Fabrício, Alex, Silas, Nermy e Cloves Henrique. Sem vocês, eu não chegaria até aqui.

À Altina e aos professores Charles e Luiz Arnaldo por terem disponibilizado um tempo para comporem a banca avaliadora e pelas contribuições ao trabalho.

À CAPES e à FAPEMIG pela bolsa e apoio financeiro, para a realização deste trabalho e à COPASA-MG pela disponibilização do lodo de esgoto.

Ao ICA/UFMG pela oportunidade de realização do curso de Engenharia Agrícola e Ambiental e do mestrado em Produção Vegetal.

A todos os servidores públicos e funcionários da UFMG, que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

Muito obrigada!

“Não me sinto obrigado a acreditar que o mesmo Deus que nos dotou de sentidos, razão e intelecto, pretenda que não os utilizemos”.

(Galileu Galilei)

FITORREMEDIAÇÃO DE CLOROBENZENOS EM LODO DE ESGOTO COM AERAÇÃO E COMPOSTAGEM

RESUMO

A biorremediação e a compostagem são técnicas importantes para os processos de estabilização do lodo de esgoto, tornando-o mais seguro para o uso agrícola. Todavia, no processo de compostagem, há necessidade da mistura de material carbonáceo ao lodo de esgoto, sendo que nem sempre esse material é facilmente disponível. Desta forma, o cultivo de plantas diretamente no lodo de esgoto pode promover a fitorremediação de substâncias orgânicas tóxicas e também proporcionar material carbonáceo para a compostagem desse resíduo. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os teores de alguns congêneres de clorobenzenos em lodo de esgoto, após o cultivo de *Pennisetum purpureum* com diferentes períodos de aeração e compostagem. O experimento foi realizado no delineamento em blocos casualizados com quatro repetições, num esquema fatorial 2 x 5, correspondendo à presença ou não de cultivo com *Pennisetum purpureum* em lodo de esgoto, na densidade de plantio de 50 plantas por m², a partir do plantio de estacas, combinado com cinco períodos de aeração intermitente por 30 minutos: 0; 14; 28; 42 e 60 dias, com vazão de ar de 1.059 dm³ h⁻¹ kg⁻¹ de sólidos voláteis. Após 60 dias de cultivo, a gramínea foi cortada, triturada e incorporada ao lodo de esgoto e a mistura compostada por 60 dias. Ao final do cultivo e compostagem, foram realizadas análises dos teores de 1,4-DCB e 1,3,5-TCB do material orgânico. Os teores de 1,4-DCB e de 1,3,5-TCB em lodo de esgoto foram menores na ausência de cultivo de plantas nesse resíduo. Também as aerações do lodo de esgoto, por período de 60 dias, para o 1,4-DCB e de 45 dias, para o 1,3,5-TCB, promoveram as maiores reduções dessas substâncias no lodo de esgoto. A compostagem do lodo de esgoto, após o período de aeração e cultivo, não alterou os teores de 1,3,5-TCB, porém reduziu significativamente os teores de 1,4-DCB nesse resíduo.

Palavras-chave: Biossólido. Biodegradação. Reciclagem de resíduos. Compostagem. Biorremediação.

PHYTORREMIATION OF CHLOROBENZENES IN SEWAGE SLUDGE WITH AERATION AND COMPOSTING

ABSTRACT

Bioremediation and composting are important techniques for the stabilization processes of sewage sludge, making it safer for agricultural use. However, in the composting process, to mix carbonaceous material with sewage sludge is necessary but this material is not always easily available. Thus, the cultivation of plants directly in the sewage sludge can promote phytoremediation of toxic organic substances and also provide carbonaceous material for the composting of this waste. Thus, the present study aimed to evaluate the content of some chlorobenzene congeners in composted sewage sludge, after the cultivation of *Pennisetum purpureum* with different aeration periods. The experiment was conducted in a randomized block design with treatments distributed in a 2 x 5 factorial scheme, with four replicates, corresponding to the presence or absence of *Pennisetum purpureum* cultivation in sewage sludge with planting density of 50 plants per m², from the planting of cuttings, combined with five periods of intermittent aeration for 30 minutes: 0; 14; 28; 42 and 60 days, with an air flow of 1,059 dm³ h⁻¹ kg⁻¹ of volatile solids. After 60 days of cultivation, the grass was cut, crushed and incorporated into the sewage sludge and the mixture composted for 60 days. At the end of the cultivation and composting, analyses of the concentrations of 1,4-DCB and 1,3,5-TCB of the organic material were made. The levels of 1,4-DCB and 1,3,5-TCB in sewage sludge were lower in the absence of plant cultivation in this residue. Aerations of sewage sludge for a period of 60 days, for 1,4-DCB, and 45 days, for 1,3,5-TCB, also promoted the greatest reductions of these substances in sewage sludge. The composting of sewage sludge after the aeration and cultivation period did not change the levels of 1,3,5-TCB, however, it significantly reduced the levels of 1,4-DCB in this residue.

Keywords: Biosolid, Biodegradation, Waste recycling, Composting, Bioremediation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Dados de precipitação, insolação (A) e temperatura (B) para os períodos de condução do experimento. Fonte: INMET, 2020. 33
- Figura 2 - Cromatograma de íons totais dos congêneres 1,4-DCB (tr.:7,039) e 1,3,5-TCB (tr.: 10,489) em extratos de lodo de esgoto – Caracterização após adição de 1,4-DCB e 1,3,5-TCB. Identificação dos picos: (1) 1,4-DCB e (2) 1,3,5-TCB. 39
- Figura 3 - Cromatograma de íons totais dos congêneres 1,4-DCB (tr.:7,039) e 1,3,5-TCB (tr.: 10,489) em extratos de lodo de esgoto sem cultivo. 0 dia de aeração: A - camada superior, B - camada inferior e C - compostagem; 14 dias de aeração: D - camada superior, E - camada inferior e F - compostagem; 28 dias de aeração: G - camada superior, H - camada inferior e I - compostagem; 42 dias de aeração: J - camada superior, K - camada inferior e L - compostagem, 60 dias de aeração: M - camada superior, N - camada inferior e O - compostagem. Identificação dos picos: (1) 1,4-DCB e (2) 1,3,5-TCB. 41
- Figura 4 - Cromatograma de íons totais dos congêneres 1,4-DCB (tr.:7,039) e 1,3,5-TCB (tr.: 10,489) em extratos de lodo de esgoto com cultivo. 0 dia de aeração: A - cultivo camada superior, B - cultivo camada inferior e C - compostagem; 14 dias de aeração: D - cultivo camada superior, E - cultivo camada inferior e F - compostagem; 28 dias de aeração: G - cultivo camada superior, H - cultivo camada inferior e I - compostagem; 42 dias de aeração: J - cultivo camada superior, K - cultivo camada inferior e L - compostagem, 60 dias de aeração: M - cultivo camada superior, N - cultivo camada inferior e O - compostagem. Identificação dos picos: (1) 1,4-DCB e (2) 1,3,5-TCB. 44
- Figura 5 - Teores de 1,4 diclorobenzeno (1,4-DCB) e de 1,3,5 triclorobenzeno (1,3,5-TCB), nas camadas superior e inferior do substrato (A) e (B) e nas fases de cultivo + aeração (C) e compostagem (D), respectivamente. Intervalo de confiança da média testado a 5%. 50
- Figura 6 - Teores de 1,4 diclorobenzeno (1,4-DCB), na camada superior do substrato (A), na camada inferior do substrato (B), na camada total do substrato (C) e no composto orgânico (D), em função do tempo de aeração do substrato. *, **, Coeficientes das equações de regressão significativos a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t. Intervalo de confiança da média testado a 5% de probabilidade pelo teste t. 52
- Figura 7 - Teores de 1,3,5 triclorobenzeno (1,3,5-TCB) na camada superior do substrato (A), na camada inferior do substrato (B), na camada total do substrato (C) e no composto orgânico (D), em função do tempo de aeração do substrato. *, **, ***, Coeficientes das equações de regressão significativos a 5; 1 e 0,1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t. Intervalo de confiança da média testado a 5% de probabilidade pelo teste t. 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas dos clorobenzenos.....42

Tabela 2 - Teores de 1,4 diclorobenzeno (1,4-DCB) e 1,3,5 triclorobenzeno (1,3,5-TCB) em lodo de esgoto na ausência (SP) e presença (CP) de cultivo de *Pennisetum purpureum* com períodos distintos de aeração.....46

LISTA DE ABREVIATURAS

CBs	Clorobenzenos
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COPASA	Companhia da Saneamento Básico de Minas Gerais
CP	Com Planta
DCB	Diclorobenzeno
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ICA	Instituto de Ciências Agrárias
LE	Lodo de Esgoto
MIS	Monitoramento de Íons Seletivos
<i>P. purpureum</i>	<i>Pennisetum purpureum</i>
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
RAFA	Reatores anaeróbios de fluxo ascendente
SLE-PLT	Extração Sólido-líquido e purificação em baixa temperatura (Sigla em Inglês)
SP	Sem Planta
SSP	Superior sem Planta
TCB	Triclorobenzeno
TDR	Reflectometria no Domínio do Tempo
TeCB	Tetraclorobenzeno
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (sigla em inglês)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 Lodo de Esgoto	17
3.2 Potencial Poluidor do Lodo de Esgoto	18
3.2.1 Compostos Orgânicos Tóxicos	19
3.3 Fitorremediação.....	20
3.3.1 Caracterização do <i>Pennisetum purpureum</i>	21
3.4 Compostagem	21
3.5 Referências	24
4 FITORREMEDIAÇÃO DE CLOROBENZENOS EM LODO DE ESGOTO COM AERAÇÃO E COMPOSTAGEM.....	28
4.1 Introdução.....	31
4.2 Material e métodos	32
4.2.1 Instalação e condução do experimento.....	32
4.2.2 Coleta das amostras.....	36
4.2.3 Extração de 1,4-CB e 1,3,5-CB e condições cromatográficas.....	37
4.2.4 Análises estatísticas	45
4.2.5 Estimativa do índice de descontaminação	45
4.3 Resultados e discussão.....	45
4.3.1 Interação cultivo em lodo de esgoto x tempo de aeração.....	45
4.3.2 Efeito do cultivo do lodo de esgoto com <i>Pennisetum purpureum</i>	46
4.3.3 Variação dos teores de clorobenzenos entre camadas do substrato	49
4.3.4 Efeito da aeração do lodo de esgoto.....	50
4.3.5 Efeito da compostagem sobre os teores de clorobenzenos em lodo de esgoto	53
4.4 Conclusões.....	55
4.5 Agradecimentos.....	56
4.6 Referências	56
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	60

1 INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico vem exercendo pressão nos recursos ambientais, dentre eles, os recursos hídricos, que têm se tornado cada vez mais escassos no cenário atual, pela falta de chuva e uso inadequado da água. A contaminação dos cursos d'água e a problemática da alta geração de resíduos sólidos necessitam de atenção imediata da sociedade, órgãos ambientais e empresas públicas e privadas. Tal fato gera a necessidade não só de tratar os esgotos urbanos, mas também de realizar a destinação adequada dos produtos do seu tratamento.

O subproduto mais importante do tratamento de águas residuais é o lodo de esgoto, que representa uma das principais fontes de poluição secundária em ambientes aquáticos, causando danos à saúde e até mortes em humanos (FENG; LUO; CHEN, 2015). A destinação do lodo de esgoto é motivo de preocupação de pesquisadores, órgãos ambientais e empresas de tratamento de esgotos, uma vez que, em razão do elevado volume de lodo gerado, a disposição final deste resíduo pode chegar a 60% dos custos de operação de uma estação de tratamento de esgotos (ETE) (VON SPERLING, 2001).

As principais alternativas, para a disposição final do lodo, são em aterros sanitários, disposição oceânica, incineração e utilização na agricultura. No entanto algumas dessas alternativas podem gerar risco ao meio ambiente, como é o caso da disposição oceânica e em aterros sanitários, ou então, apresenta elevado custo de operação, assim como a incineração.

Já o seu reaproveitamento na agricultura se destaca, visto que o lodo é um material rico em nutrientes e matéria orgânica, podendo desempenhar importante papel no condicionamento do solo e na produção agrícola, mostrando ser um fertilizante orgânico de grande relevância econômica e ambiental. Entretanto o lodo de esgoto pode apresentar em sua composição elevados teores de metais pesados, compostos orgânicos tóxicos e organismos patogênicos, que, além de causar sérios danos ao ambiente pela contaminação de solo e da água, são passíveis de entrar na cadeia trófica gerando prejuízo à saúde humana e animal

A presença dos compostos orgânicos tóxicos no lodo de esgoto consegue ser mais complexa que a presença de metais pesados, por seu comportamento e destino serem desconhecidos quando introduzidos no solo (WANG *et al.*, 1995). Mas verifica-se que algumas dessas substâncias são persistentes no ambiente por sua baixa degradabilidade, além de serem bioacumuláveis e potencialmente carcinogênicas e mutagênicas, como os clorobenzenos.

Visando à remoção desses contaminantes do lodo, a biorremediação e a compostagem tornam-se alternativas potenciais, uma vez que a primeira pode promover a transformação e a redução dos teores de compostos orgânicos presentes no lodo de esgoto, enquanto a segunda pode promover a transformação e redução dessas substâncias e a estabilização da matéria orgânica, gerando, ao final, um fertilizante orgânico mais seguro para uso na agricultura.

Na literatura existem trabalhos que evidenciam a capacidade de diferentes espécies de plantas, como as *Pennisetum purpureum*, *Brachiaria brizantha* cv. Marandu, *Trifolium pratense* L., *Vigna unguiculata*, *Lycopersicon esculentum* Miller, *Triticum aestivum* L., *Zea mays* L. var. Colisee, de removerem esses compostos orgânicos tóxicos do solo, pela absorção, acúmulo nos tecidos vegetais e biodegradação pelos microrganismos presentes na rizosfera, técnica conhecida como fitorremediação.

Sua eficácia é comprovada isoladamente ou até mesmo quando associada com bactérias ou fungos ou aeração, a fim de propiciar condições favoráveis à atividade microbiana, aumentando a decomposição dos compostos (ALVARENGA *et al.*, 2017; CARDOSO, 2018; TONEL, 2014; SHI *et al.*, 2017; SU; LIANG, 2011; GARCÍA-SÁNCHEZ *et al.*, 2018).

Em especial, no lote de lodo de esgoto utilizado, para a execução do presente trabalho, não foram detectados teores de clorobenzenos. No entanto tomou-se como base, para prévia contaminação, a fim de estudo, dois congêneres, 1,4-Diclorobenzeno e 1,3,5-Triclorobenzeno, anteriormente encontrados em outro lote de lodo de esgoto advindo da mesma Estação de Tratamento, ETE Vieira, o qual foi material de estudo em outra pesquisa realizada no Instituto de Ciências Agrárias da UFMG (ALVARENGA, 2015).

Diante do exposto, fazem-se necessários estudos acerca dessas técnicas, buscando aprimorá-las, para que, futuramente, possam ser utilizadas em grande escala, tornando a disposição do lodo de esgoto em áreas agrícolas menos prejudicial ao meio ambiente e à saúde pública.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar os teores de 1,4-DCB E 1,3,5-TCB em lodo de esgoto cultivado com *Pennisetum purpureum* com diferentes períodos de aeração e, posteriormente, compostado.

2.2 Objetivos Específicos

- Quantificar e avaliar os teores de 1,4-DCB e 1,3,5-TCB no lodo de esgoto após o cultivo de *Pennisetum purpureum* nesse resíduo.
- Quantificar e avaliar os teores de 1,4-DCB e 1,3,5-TCB no lodo de esgoto submetido a diferentes tempos de aeração.
- Quantificar e avaliar os teores de 1,4-DCB e 1,3,5-TCB no lodo de esgoto, após o compostagem em pilhas revolvidas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Lodo de Esgoto

Com a crescente preocupação da sociedade pela manutenção e melhoria das condições ambientais, as autoridades e as empresas públicas e privadas vêm sendo pressionadas a adotarem atividades capazes de compatibilizar o desenvolvimento às limitações da exploração dos recursos naturais. Dentre eles, os recursos hídricos, que atualmente tornaram-se limitantes e comprometidos, em virtude da alta poluição em algumas regiões, necessitando de rápida recuperação (BETTIOL; CAMARGO, 2006).

As águas servidas, quando lançadas aos rios antes de serem tratadas, constituem o principal motivo de poluição de recursos hídricos em regiões com alta densidade demográfica e industrial (SILVA *et al.*, 2001a). Nessas condições, os esgotos urbanos são os principais poluidores dos mananciais, o que torna imprescindível a construção de novas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) e a expansão da capacidade das já existentes (GALDOS; MARIA; CAMARGO, 2004; BETTIOL; CAMARGO, 2006). As ETEs têm por objetivo remover poluentes, nutrientes e matéria orgânica das águas servidas antes de retornarem ao meio ambiente (PEREIRA; GARCIA, 2017).

O esgoto doméstico possui 99,9% de água e 0,1% de sólidos, sendo que, dentro do percentual de sólidos, 70% são matéria orgânica (proteínas, carboidratos e lipídeos) e 30% de matéria inorgânica (areia, sais e metais) e organismos patogênicos ou não, tais como fungos, algas, vírus e bactérias (VON SPERLING, 2005; TSUTIYA *et al.*, 2001)

As águas servidas são conduzidas para as ETEs, em que passam por processos químicos, físicos e biológicos de tratamento, gerando, no final, água residual com baixa carga poluidora e o lodo de esgoto, que é um resíduo composto por matéria orgânica, nutrientes e alguns elementos e substâncias potencialmente tóxicas e patógenos (ALVARENGA, 2015; GALDOS *et al.*, 2004). Em razão do grande volume de lodo de esgoto gerado, a sua destinação vem causando grande preocupação em pesquisadores, órgãos ambientais, legisladores e empresas de tratamento de esgotos de todo o mundo (SAITO, 2007). De acordo com Von Sperling (2001), o processamento e a disposição final do lodo podem corresponder até 60% do custo operacional de uma ETE, sendo que, para que os objetivos de um sistema de tratamento sejam integralmente alcançados, é de suma importância que, além de uma operação eficiente de remoção de poluentes e de carga orgânica, haja também uma correta disposição do lodo gerado (PEREIRA; GARCIA, 2017).

Os processos de disposição final do lodo mais utilizados no mundo são: descarga oceânica, disposição em aterros, incineração e uso agrícola. Pelo elevado risco ambiental, a descarga oceânica não é mais utilizada, sendo inclusive proibida nos EUA e na Europa. A disposição em aterros sanitários é a mais usual no Brasil, apesar de ir contra a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que prevê a redução de resíduos sólidos urbanos úmidos dispostos em aterros sanitários (GODOY, 2013) e restringe a destinação a aterros sanitários de resíduos que ainda sejam passíveis de reciclagem e/ou reutilização, como o lodo de esgoto (MORETTI; LUCAS; SOUTO, 2015). A incineração, por sua vez, constitui uma prática muito cara e ambientalmente indesejada (SAITO, 2007). Por outro lado, a utilização na agricultura

se destaca como uma alternativa de grande relevância econômica e ambiental, pois promove melhorias nas características físicas, químicas e biológicas do solo e aumenta a produtividade das culturas (BITTENCOURT *et al.*, 2016; ALVARENGA *et al.*, 2017).

A utilização desse resíduo na agricultura vem sendo amplamente estudada, gerando relatos de benefícios agronômicos, como a elevação do pH do solo (SILVA *et al.*, 2001a; OLIVEIRA *et al.* 2002), aumento nos teores de C-orgânico (OLIVEIRA *et al.*, 2002), aumento na disponibilidade de nutrientes (BUENO *et al.*, 2011; BERTON *et al.*, 1997), aumento na capacidade de troca catiônica (OLIVEIRA *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2001a), aumento da porosidade total e capacidade de retenção de água (SAMPAIO *et al.*, 2012), além de promover aumento na produção das culturas, sendo, muitas vezes, superior às encontradas na adubação química (ZUBA-JUNIO *et al.*, 2013, LOBO *et al.*, 2012, NASCIMENTO *et al.*, 2013).

3.2 Potencial Poluidor do Lodo de Esgoto

Apesar de os benefícios do uso agrícola do lodo de esgoto, é necessária a realização do monitoramento do solo, após a sua aplicação, uma vez que o lodo pode conter uma mistura de diversos contaminantes originários do esgoto afluente à ETE, que são, conforme já mencionado, os metais pesados, os compostos orgânicos persistentes e organismos patogênicos (BETTIOL; CAMARGO, 2006; BITTENCOURT *et al.*, 2016).

Segundo Moretti, Lucas e Souto (2015), embora o lodo de esgoto proporcione benefícios ao solo e as plantas como fertilizante orgânico, as suas características e o manejo, quando inadequados, podem proporcionar impactos negativos ao meio ambiente, dado que a maioria dos lodos produzidos no Brasil não se enquadram na categoria passível de uso agrícola, carecendo de pós-tratamento para tal uso. Dentre as limitações no uso do lodo de esgoto na agricultura, inserem-se os metais pesados. De forma que, se os teores de metais encontrados no lodo forem superiores aos encontrados em solos, há a necessidade de se avaliar os riscos de acréscimo desses elementos no solo por meio da aplicação desse resíduo. No entanto os riscos dependem do conteúdo original do metal, do pH, do teor de matéria orgânica, da textura, do tipo de argila e da capacidade de troca catiônica do solo (NASCIMENTO *et al.*, 2004).

Os metais comumente presentes na composição do lodo de esgoto são: cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), chumbo (Pb), selênio (Sn) e zinco (Zn), dentre os quais, o Cu, Fe, Mn, Mo e Zn são elementos essenciais para plantas e animais, enquanto Cd, Hg e Pb são tóxicos (LESSA, 2004).

As preocupações ambientais referentes aos metais pesados estão relacionadas ao destino, quando adicionados ao solo, podendo ser absorvidos e acumulados nos tecidos das plantas e na cadeia alimentar; perdidos por lixiviação e erosão; e à possibilidade de liberação, ao longo do tempo, de metais retidos nos constituintes orgânicos e minerais do solo (SILVA *et al.*, 2006). A lixiviação dos metais ocorre, quando não há uma interação estável do poluente com o solo, resultando na contaminação da água de lençóis freáticos ou da superfície (LINHARES *et al.*, 2009).

Os organismos patogênicos presentes no lodo de esgoto compreendem os coliformes fecais, a salmonela, os vírus e os helmintos, os quais podem ser reduzidos a níveis que não tragam problemas à saúde pública, por meio de tratamentos adequados. Seu monitoramento faz-se necessário tanto no lodo, antes da aplicação ao solo, como no solo, depois da aplicação (PAREDES FILHO, 2011).

Pela presença desses contaminantes no lodo de esgoto, vários países regulamentaram o uso deste resíduo na agricultura. Nos Estados Unidos, padrões de utilização são estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental (USEPA, 2003), nos países da União Européia, pelo documento 86/278/EEC (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008) e, no Brasil, por meio da Resolução CONAMA nº 498 (BRASIL, 2020), que, além de estabelecer os critérios de uso do lodo e seus derivados na agricultura, também classifica e determina limites máximos permitidos de metais pesados e patógenos tóxicos no solo.

De acordo com Bittencourt *et al.* (2016), a quantidade de compostos orgânicos tóxicos no lodo de esgoto depende do comportamento físico-químico da substância estudada, do tipo de processo de tratamento utilizado e das características do esgoto afluyente, que é influenciado diretamente pelo tipo de esgoto coletado (doméstico e/ou industrial). Em virtude do desconhecimento do seu comportamento e destino, quando incorporados ao solo, esses compostos orgânicos tóxicos presentes no lodo de esgoto geram grande preocupação, uma vez que são potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, oferecendo risco substancial à saúde humana (WANG *et al.*, 1995; SILVA *et al.*, 2001b).

As metodologias de análises de compostos orgânicos tóxicos em esgotos sanitários ainda não estão bem definidas, contudo pesquisas vêm sendo realizadas, visando à elaboração e padronização de metodologias eficazes, para a identificação qualitativa e quantitativa desses compostos, bem como técnicas para sua remoção (SILVA, 2001 b).

3.2.1 Compostos Orgânicos Tóxicos

A presença dos compostos orgânicos tóxicos no lodo de esgoto pode ser mais complexa que a presença de metais pesados, em razão do desconhecido comportamento e destino desses compostos quando introduzidos no solo (WANG *et al.*, 1995). De forma que, mesmo em baixos teores no lodo de esgoto, essas substâncias podem apresentar sérios riscos ao meio ambiente e à saúde humana e animal, pela sua alta toxicidade, sendo a redução de seus teores de grande importância para o uso agrícola (CAI *et al.*, 2007).

Os clorobenzenos são formados pela substituição de 1 a 6 átomos de cloro, em um anel benzênico, formando 12 diferentes compostos denominados monoclorobenzeno, diclorobenzeno, triclorobenzeno, tetraclorobenzeno, pentaclorobenzeno e hexaclorobenzeno, os quais são quimicamente estáveis, incolor e possuem cheiro agradável (RATHORE, 2012).

Os clorobenzenos (CBs) são compostos voláteis utilizados, para fins industriais e domésticos, sendo liberados no meio ambiente por produtos de limpeza doméstica, removedores de tintas, pesticidas, desodorantes, fármacos, solventes, materiais gráficos, fumigantes, entre outros (KAMAREI *et al.*, 2010; GUERIN, 2008). Todavia as concentrações no lodo de esgoto dependem das fontes de águas residuais, do tipo de lodo e da técnica de tratamento (ROGERS *et al.*, 1989), sendo encontrados na

literatura uma variação de CBs totais de 0,002 a 0,46 mg kg⁻¹ (CAI *et al.*, 2007; ALVARENGA *et al.*, 2017; PINHO *et al.*, 2014; CAI *et al.*, 2012).

Por sua ampla utilização industrial, os efluentes industriais são as principais fontes de clorobenzenos, entretanto eles também são encontrados no ar. Sendo assim, a exposição da população pode ocorrer tanto pelo consumo de água e alimentos contaminados, como também por meio da inalação de ar urbano contaminado. Esses poluentes tendem a se acumular no tecido adiposo dos organismos vivos pela sua baixa solubilidade em água e baixa taxa de biodegradação na água e no solo (ROHÁČ *et al.*, 1999).

A exposição ou ingestão desse contaminante pode causar vários danos à saúde humana, como anemia e irritação nos olhos, na pele e no aparelho respiratório, além de danos ao fígado, tireoide, rins, sistema nervoso, endócrino, imunológico e reprodução tanto em humanos como em animais e de serem potencialmente carcinogênicos e mutagênicos (OLIVER *et al.*, 1982; CHAUFAN *et al.*, 2006).

3.3 Fitorremediação

Em busca de alternativas, para a descontaminação de áreas, têm-se optado por soluções eficientes, de fácil execução, menor tempo de execução e baixo custo. Nesse cenário, a biorremediação torna-se uma alternativa em potencial para a descontaminação de solo e água, por meio de organismos vivos, como microrganismos e plantas. Dentro da biorremediação, insere-se a fitorremediação (PIRES *et al.*, 2003).

A fitorremediação é uma técnica que é capaz de extrair metais pesados, compostos aromáticos e hidrocarbonetos naturais e produtos químicos artificiais, como pesticidas, herbicidas, fungicidas e antibióticos de solo e água, por meio da utilização de plantas silvestres ou geneticamente modificadas, muitas vezes, consorciadas a seus microrganismos rizosféricos (SAIER JR; TREVORS, 2008). As principais vantagens dessa técnica são o baixo custo (mais barato que os métodos convencionais de despoluição) e a possibilidade de aplicação em áreas extensas, além de ser uma técnica *in situ*, minimizando os riscos de contaminações secundárias. Tais vantagens têm atraído a atenção de órgãos governamentais e das indústrias (TAVARES *et al.*, 2013; LAMEGO; VIDAL, 2007).

De acordo com Hooda (2007); Pires *et al.* (2005) e Marques *et al.* (2011), a fitorremediação se divide nos seguintes subconjuntos: fitoextração, em que as plantas removem os metais pesados do solo e acumulam no seu tecido; fitovolatilização, em que ocorre a volatilização dos metais e compostos orgânicos pela parte aérea da planta; fitoestabilização, em que há redução na biodisponibilidade de metais tóxicos no solo, por meio da liberação de exsudatos pelo sistema radicular das plantas; rizofiltração, em que as raízes das plantas são usadas para remover metais tóxicos de águas poluídas; fitodegradação, quando há degradação dos compostos orgânicos nos tecidos das plantas; e rizodegradação, quando há biodegradação dos contaminantes pelos microrganismos da rizosfera.

Contudo a escolha da espécie a ser utilizada na fitorremediação é de grande importância, para o correto funcionamento do processo, sendo desejáveis espécies vegetais que apresentem crescimento rápido, elevada produção de biomassa, competitividade, vigor e tolerância aos contaminantes (LAMEGO; VIDAL, 2007).

De acordo com Marques *et al.* (2011), apesar da biorremediação apresentar grande potencial para a recuperação de áreas contaminadas no Brasil, pelas condições climáticas e biodiversidade brasileiras que podem intensificar os processos biológicos no tratamento da poluição, a maioria dos estudos acerca dessas técnicas foram desenvolvidos, em países de clima temperado, o que dificulta o entendimento e até mesmo a sua aplicação em grande escala por empresas de remediação e de agências ambientais brasileiras. Lamego e Vidal (2007) também reforçam a necessidade de se integrar mais áreas de estudo acerca dessa técnica no Brasil, uma vez que representam oportunidades de desenvolvimento tecnológico nacional, e seus avanços permitirão viabilizar o seu uso para o tratamento de diversos problemas de poluição ambiental no país.

3.3.1 Caracterização do *Pennisetum purpureum*

O Capim-elefante cv. Roxo (*Pennisetum purpureum* Schum.) é uma monocotiledônea pertencente à família *Poaceae*, de origem africana, a qual se adaptou bem ao clima e à maioria dos solos brasileiros. Essa gramínea apresenta ciclo vegetativo perene, raiz fasciculada, folha paralelinérvea e crescimento ereto, podendo atingir 3,5 m de altura (SARAIVA; KONIG, 2013). Pode ser usada como capineira, ensilagem, pastejo e fenação, destacando-se pela alta produtividade e qualidade da forragem (BOTREL *et al.*, 2000).

O interesse por essa gramínea aumentou ainda mais, nos últimos 20 anos, tendo áreas de cultivo, em todo o território brasileiro, visto que apresenta boa tolerância às condições climáticas desfavoráveis, como seca e frio. Além disso, destaca-se quanto à alta produção de matéria seca por unidade de área e pelo equilíbrio nutritivo (QUEIROZ FILHO; SILVA; NASCIMENTO, 2000; MOTA *et al.*, 2010).

Estudos comprovam a capacidade fitorremediadora do capim elefante, apresentando eficácia na remoção de metais pesados, como Cr, As, Cu e Zn (COSTA, 2004; ALVARENGA, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2018) e na absorção e degradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, quando associada ou não a processos de aeração do substrato cultivado (SOJINU *et al.*, 2010; CARDOSO, 2018) e dos congêneres de clorobenzenos (ALVARENGA *et al.*, 2017) e pesticidas organoclorados (SOJINU *et al.*, 2012).

3.4 Compostagem

Uma forma de estabilização do lodo de esgoto, para o uso seguro na agricultura, é por meio da compostagem, que é uma técnica capaz de eliminar os patógenos, pelo aumento da temperatura acima de 55°C, de forma a atender os níveis exigidos pela legislação. O tempo de compostagem demandado, para a obtenção de um produto quimicamente estável, uniforme, inodoro e nutricionalmente adequado, para fins agrícolas, varia de acordo com os materiais empregados e com o tipo de processo a ser realizado (RIBEIRO, 2018).

A compostagem é uma técnica capaz de reciclar a matéria orgânica presente nos resíduos sólidos urbanos com baixo custo financeiro relativo. Esse procedimento trata-se de um processo aeróbio controlado, em que diversos microrganismos realizam transformações bioquímicas na massa de

resíduos e humificação. Ainda é eficaz na reciclagem da fração putrescível dos resíduos sólidos urbanos, apresentando vantagens econômicas, pelo fato de produzir um composto aplicável na agricultura, menos susceptível à lixiviação, excelente para a contenção de encostas e controle de erosão (RUSSO, 2003).

Os processos de compostagem ocorrem em duas fases distintas: biodegradação e maturação. Primeiramente, na etapa de biodegradação, microorganismos mesófilos se instalam e provocam a elevação da temperatura. À medida que a temperatura aumenta ocorre redução da população mesofílica e proliferação dos microorganismos termófilos, que são extremamente ativos, provocando uma intensa degradação da matéria orgânica e maior elevação da temperatura, o que elimina os microrganismos patogênicos. Com a redução do substrato, a temperatura diminui, a população termófila se restringe e os mesófilos se instalam novamente, dando início à maturação, que é o processo de humificação (FERNANDES; SILVA, 1999).

Além da eliminação dos microrganismos patogênicos, o processo de compostagem pode reduzir a disponibilidade de metais pesados, visto que, durante o processo, ocorre uma mineralização de compostos orgânicos, que controlam a disponibilidade de metais e cátions para as plantas (VACA *et al.*, 2011). No caso dos compostos orgânicos tóxicos, alguns trabalhos ressaltam as suas reduções ou totais ausências, após a compostagem, que são atribuídas aos processos de biodegradação, volatilização ou fotólise (FERNANDES; SILVA, 1999).

Ainda, de acordo Fernandes e Silva (1999), existem três tipos de compostagens:

- Sistemas em leiras revolvidas: é o mais simples dos sistemas, em que o material é disposto em leiras e revolvido manual ou mecanicamente, momento em que ocorre o fornecimento de aeração para a realização do processo biológico.
- Sistemas fechados ou reatores biológicos: é o mais eficiente no controle de patógenos. Neste sistema o material é compostado dentro de reator, o que permite o controle de todos os parâmetros.
- Sistemas em leiras estáticas aeradas: nesse sistema não há revolvimento. O material é disposto em cima de tubulações perfuradas e acopladas a um soprador industrial que fornecerá a aeração forçada.

A compostagem já vem sendo estudada para efeito de redução e remoção de compostos orgânicos tóxicos no lodo de esgoto. Cardoso (2018), em estudo de fitorremediação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em lodo de esgoto, obteve eficácia na redução do contaminante, por meio do uso de aeração forçada intermitente associada ao cultivo de gramíneas e, também, por meio do processo de compostagem em leiras revolvidas. Cai *et al.* (2007) também obtiveram resultados semelhantes, avaliando a eficiência de quatro diferentes processos de compostagem para biorremediar HPAs em lodo de esgoto, sendo os tratamentos aplicados: leiras com inoculado (microrganismos, enzimas e agentes promotores) revolvida manualmente; leira revolvida manualmente; leira com aeração forçada contínua e leira com aeração forçada intermitente e obtiveram taxas de remoção de 64%, 70%, 85% e 94%, respectivamente. Atestando que todos os processos de compostagem utilizados foram capazes de promover redução nas concentrações de HPAs, no entanto o tratamento com aeração intermitente se apresentou mais eficaz.

Além disso, Cai *et al.* (2012) obtiveram resultados que comprovam a eficiência de três tipos de compostagem (pilhas revolvidas manualmente; pilhas com aeração intermitentes e pilhas naturalmente aeradas), na remoção de HPAs, ésteres de ácido ftálico e clorobenzenos.

3.5 Referências

- ALVARENGA, A. C.; BARBOSA, M. H. C.; CARDOSO, P. H. S.; PINHO, G. P.; SAMPAIO, R. A.; SOUSA, I. P. Phytoremediation of chlorobenzenes in sewage sludge cultivated with *Pennisetum purpureum* at different times. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 21, n.8, p. 573-578, 2017.
- ALVARENGA, A. C. **Fitorremediação de metais pesados e clorobenzenos em lodo de esgoto cultivado com *Pennisetum purpureum***. 2015. 97f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros, 2015.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. A disposição de lodo de esgoto em solo agrícola. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais na Agricultura**. 1. Ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006. p. 25-36.
- BERTON, R. S.; VALADARES, J. M. A. S.; CAMARGO, O. A.; BATAGLIA, O. C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO₃ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, n. 4, p. 685-691, 1997.
- BITTENCOURT, S.; AISSE, M. M.; SERRAT, B. M.; AZEVEDO, J. C. R. Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 43-53, 2016.
- BOTREL, M. A.; PEREIRA, A. V.; FREITAS, V. P.; XAVIER, D. F. Potencial Forrageiro de Novos Clones de Capim-Elefante. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, n. 2, p. 334-340, 2000.
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução n° 498, de 19 de Agosto de 2020. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 21 de agosto de 2020. Edição 161, Seção 1. p.265. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-498-de-19-de-agosto-de-2020-273467970>>. Acesso em: 11 dez. 2020.
- BUENO, J. R. P.; BERTON, R. S.; SILVEIRA, P. D.; CHIBA, M. K.; ANDRADE, C. A.; MARIA, I. C. Chemical and microbiological attributes of an oxisol treated with successive applications of sewage sludge. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 4, p.1461-1470, 2011.
- CAI, Q.; MOB, C.; WU, Q.; ZENG, Q.; KATSOYIANNIS, A. Quantitative determination of organic priority pollutants in the composts of sewage sludge with rice straw by gas chromatography coupled with mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.1143, p.207-214, 2007.
- CAI, Q. Y.; MO, C. H.; LU, H.; ZENG, Q. Y.; WU, Q. T.; LI, Y. W. Effect of composting on the removal of semivolatile organic chemicals (SVOCs) from sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 453-457, 2012.
- CARDOSO, P. H. S. **Produção de adubo orgânico a partir de lodo de esgoto cultivado com *Pennisetum purpureum* e *Urochloa brizantha*, na presença e ausência de aeração, e compostado**. 2018. 99 f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros, 2018.
- CHAUFAN, G.; JUÁREZ, A.; BASACK, S.; ITHURALDE, E.; SABATINI, S. E.; GENOVESE, G.; ONETO, M.; KESTEN, E.; MOLINA, M. D. C. R. Toxicity of hexachlorobenzene and its transference from microalgae (*Chlorella kessleri*) to crabs (*Chasmagnathus granulatus*). **Toxicology**, v. 227, p. 262–270, 2006.
- COSTA, S. M. S. P. **Avaliação do potencial de plantas nativas do Brasil no tratamento de esgoto doméstico e efluentes industriais em “wetlands” construídos**. 2004. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. **Manual Prático para a Compostagem de Biossólidos**. 1999. PROSAB - programa de Pesquisa em saneamento Básico, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 1999..

FENG, L.; LUO, J.; CHEN, Y. Dilemma of sewage sludge treatment and disposal in China. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 4781-4782, 2015.

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods; a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 1, p. 116-140, 2008.

GALDOS, M. V.; MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um latossolo vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.569-577, 2004.

GARCÍA-SÁNCHEZ, M.; KOSNAR, Z.; MERCL, F.; ARANDA, E.; TLUSTOS, P. A comparative study to evaluate natural attenuation, mycoaugmentation, phytoremediation, and microbial-assisted phytoremediation strategies for the bioremediation of an aged PAH-polluted soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.147, p.165-174, 2018.

GODOY, L. C. A logística na destinação do lodo de esgoto. **Revista Científica On-line:Tecnologia, Gestão e Humanismo**, v.2, n.1, p.79-90, 2013.

GUERIN, T. F. Ex-situ bioremediation of chlorobenzenes in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v.154, p.9-20, 2008.

HOODA, V. Phytoremediation of toxic metals from soil and wastewater. **Journal of Environmental Biology**, v.28, n.2, p.367-376, 2007.

KAMAREI, F.; EBRAHIMZADEH, H.; YAMINI, Y. Optimization of temperaturecontrolled ionic liquid dispersive liquid phase microextraction combined with high performance liquid chromatography for analysis of chlorobenzenes in water samples. **Talanta**, v. 83, n. 1, p. 36-41, 2010.

LAMEGO, F. P.; VIDAL, R. A. Fitorremediação: plantas como agentes de despoluição? **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 17, p. 9-18, 2007.

LESSA, M. P. F. **Estudo do efeito da aplicação de um composto húmico de origem mineral sobre metais pesados presentes em lodo de esgoto**. 2004. 57f. Dissertação (Mestrado em química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; OLIVEIRA, C. V.; DE BELLIS, V. M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, n.3, p.291-299, 2009.

LOBO, T. F.; GRASSI FILHO, H.; BÜLL, L. T. Efeito do nitrogênio e do lodo de esgoto nos fatores produtivos do feijoeiro. **Revista Ceres**, v. 59, n.1, p. 118-124, 2012.

MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C.; SILVA, J. J. L. S. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p.1-11, 2011.

MOTA, V. J. G.; REIS, S. T.; SALES, E. C. J.; ROCHA JUNIOR, V. R.; OLIVEIRA, F. G.; WALKER, S. F.; MARTINS, C. E.; CÔSER, A. C., Lâminas de irrigação e doses de nitrogênio em pastagem de capim-elefante no período seco do ano no norte de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 39, n. 6, p. 1191-1199, 2010.

MORETTI, S. M. L.; BERTONCINI, E. I.; ABREU JUNIOR, C. H. Decomposição de lodo de esgoto e composto de lodo de esgoto em Nitossolo Háplico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p.1796-1805, 2015.

NASCIMENTO, A. L.; SAMPAIO, R. A.; FERNANDES, L. A.; ZUBA JUNIO, G. R.; CARNEIRO, J. P.; RODRIGUES, M. N.; ALBUQUERQUE, H. C. Yield and nutrition of sunflower fertilized with sewage sludge stabilized by different processes. **Revista Ceres**, v.60, n.5, p.683-689, 2013.

NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D. A. S.; MELO, E. E. C.; OLIVEIRA, A. B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v.28, n.2, p.385-392, 2004.

OLIVEIRA, E. S. A.; CARDOSO, P. H. S.; SOUSA, I. P.; ALVARENGA, A. C.; RODRIGUES, M. N.; SAMPAIO, R. A. Copper and zinc fractionation in biosolid cultivated with *Pennisetum purpureum* in different periods. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.22, n.1, p.3-9, 2018.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ROSSETO, R. Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em um Latossolo Amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: Carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.505-519, 2002.

OLIVER, B. G.; BOTHEN, K. D. Extraction and clean-up procedures for measuring chlorobenzenes in sediments and fish by capillary gas chromatography. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 131-139, 1982.

PAREDES FILHO, M.V. Compostagem de lodo de esgoto para uso agrícola. **Revista Agroambiental**, v.3, n.3, p.73-80, 2011.

PEREIRA, A. C. A.; GARCIA, M. L. Disposição de lodo de ETE de indústria alimentícia no solo: efeitos na água subterrânea. **Geociências**, v. 36, n. 2, p. 275-283, 2017.

PIRES, F. R.; SOUZA, C. M.; SILVA, A. A.; PROCÓPIO, S. O.; FERREIRA, L. R. Fitorremediação de Solos Contaminados com Herbicidas. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.335-341, 2003.

QUEIROZ FILHO, J. L.; SILVA, D. S.; NASCIMENTO, I. S. Produção de Matéria Seca e Qualidade do Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum Schum.*) Cultivar Roxo em Diferentes Idades de Corte. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, n.1, p.69-74, 2000.

RATHORE, H. S. New chlorobenzene pesticides, their impacts on environment and food quality. **Internacional Jornal of Engineering Research and Science & Technology**, v.1, n.1, p.29-55, 2012.

RIBEIRO, L. C. **Compostagem de lodo de esgoto: caracterização e bioestabilização**. 2018. 93 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2018.

ROGERS, H. R.; CAMPBELL, J. A.; CRATHORNE, B. I.; DOBBS, A. J. The occurrence of chlorobenzenes and permethrins in twelve U.K. sewage sludges. **Water Research**, v. 23, n. 7, p. 913-921, 1989.

ROHAC, V.; RUZICKA, V.; RUZICKA, K.; POLEDNÍČEK, M.; AIM, K.; JOSE, J.; ZÁBRANSKÝ, M. Recommended vapour and sublimation pressures and related thermal data for chlorobenzenes. **Fluid Phase Equilibria**, v.157, n.1, p.121-142, 1999.

RUSSO, M. A. T.; **Tratamento de Resíduos Sólidos**. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Coimbra, Coimbra 2003.

SAIER JR., M. H.; TREVORS, J. T. Phytoremediation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.205, p. 61-63, 2010.

SAITO, M. L. **O Uso do Lodo de Esgoto na Agricultura: precauções com os contaminantes orgânicos**. 1. Ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. 2007. 35p.

SAMPAIO, T. F.; GUERRINI, I. A.; BACKES, C.; HELIODORO, J. C. A.; RONCHI, H. S.; TANGANELLI, K. M.; CARVALHO, N. C.; OLIVEIRA, F. C. Lodo de esgoto na recuperação de áreas degradadas: Efeito nas características físicas do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p.1637-1645, 2012.

SARAIVA, V. M.; KONIG, A. Produtividade do capim-elefante-roxo irrigado com efluente doméstico tratado no semiárido potiguar e suas utilidades. **HOLOS**, v.1, p.28-46, 2013.

SHI, W.; ZHANG, X.; JIA, H.; FENG, S.; YANG, Z.; ZHAO, O.; LI, Y. Effective remediation of aged HMW-PAHs polluted agricultural soil by the combination of *Fusarium* sp. and smooth bromegrass (*Bromus inermis* Leyss.). **Journal of Integrative Agriculture**, v.16, p.199-209, 2017.

SILVA, C.A.; RANGEL, O.J.P.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C.V.; BOEIRA, R.C. & DYNIA, F. Dinâmica de metais pesados em Latossolo adubado com lodo de esgoto e em plantas de milho. In: BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A. **Lodo de esgoto: Impactos ambientais na agricultura**. 1. Ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006. p.45-77.

SILVA, F. C.; BOARETTO, A. E.; BERTON, R. S.; ZOTELLIH.B.; PEIXE, C. A.; BERNARDES, E. M. Efeito do lodo de esgoto na fertilidade de um Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 5, p. 831-840, 2001a.

SILVA, M. G. **Avaliação de compostos orgânicos voláteis em lodos de esgotos para fins agrícolas**. 2009. 64 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo Instituto de Química, São Paulo, 2009.

SILVA, S. M. C. Principais contaminantes do lodo. In: SPERLING, M.V., ANDREOLI, C.V., FERNANDES, F. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. 2. Ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2001. v. 6, 69-121 b.

SOJINU, O. S.; SONIBARE, O. O.; EKUNDAYO, O. O.; ZENG, E. Y., Assessment of organochlorine pesticides residues in higher plants from oil exploration areas of Niger Delta, Nigeria. **Science of the Total Environment**, v. 433, p. 169-177, 2012.

SOJINU, O. S.; SONIBARE, O. O., EKUNDAYO, O. O.; ZENG, E. Y. Biomonitoring potentials of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by higher plants from an oil exploration site, Nigeria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1-3, p. 759-764, 2010.

SU, Y. H.; LIANG, Y. C., Transport via xylem of atrazine, 2,4-dinitrotoluene, and 1,2,3-trichlorobenzene in tomato and wheat seedlings. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 100, n. 3, p. 284-288, 2011.

TAVARES, S. R. L.; OLIVEIRA, S. A.; SALGADO, C. M. Avaliação de espécies vegetais na fitorremediação de solos contaminados por metais pesados. **HOLO**, v. 5, p. 80-97, 2013.

TONEL, F. R. **Fitorremediação a compostos derivados de petróleo**. 2014. 110 f. Tese (Doutorado em Fisiologia Vegetal) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

TSUTIYA, M. T. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; ALEM, P. S.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura**. 2. Ed. São Paulo: SABESP, 2001. 468p.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Control of pathogens and vector attraction in sewage sludge**. Cincinnati: 2003. 186p.

VACA, R.; LUGO, J.; MARTÍNEZ, R.; ESTELLER, M. V.; ZAVALETA, H. Effects of sewage sludge and sewage sludge compost amendment on soil properties and *Zea mays* L. plants (heavy metals, quality and productivity). **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v.27, n.7, p.303-311, 2011.

VON SPERLING, M. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. 2.Ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2001. 484p.

WANG, M.; MCGRATH, S. P.; JONES, KEVIN, C. Chlorobenzenes in Field Soil with a History of Nhritlep Sewage Sludge Applications. **Environmental Science Technology**, v.29, n.2, p. 356-362, 1995.

ZUBA JUNIO, G. R.; SAMPAIO, R. A.; NASCIMENTO, A. L.; CARNEIRO, J. P.; SANTOS, L. D. T.; FERNANDES, L. A. Produtividade de milho adubado com composto de lodo de esgoto e fosfato natural de Gafsa. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, p.706-712, 2013.

4 FITORREMEDIAÇÃO DE CLOROBENZENOS EM LODO DE ESGOTO COM AERAÇÃO E COMPOSTAGEM

Este artigo foi elaborado conforme normas da Revista Waste Management.

RESUMO

A biorremediação e a compostagem proporcionam a estabilização do lodo de esgoto. Todavia, na compostagem, há necessidade da mistura de material carbonáceo. Desta forma, o cultivo de plantas no lodo de esgoto pode promover a fitorremediação de substâncias orgânicas tóxicas e material carbonáceo para a compostagem. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os teores de alguns congêneres de clorobenzenos em lodo de esgoto, após o cultivo de *Pennisetum purpureum* com diferentes períodos de aeração e compostado. O experimento foi realizado no delineamento em blocos casualizados com quatro repetições, em esquema fatorial 2 x 5, correspondendo à presença ou não de cultivo com *Pennisetum purpureum* em lodo de esgoto, combinado com cinco períodos de aeração intermitente por 30 minutos: 0; 14; 28; 42 e 60 dias, com vazão de ar de $1.059 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ de sólidos voláteis. Após 60 dias de cultivo, a gramínea foi cortada, triturada e incorporada ao lodo de esgoto e à mistura compostada por 60 dias. Ao final do cultivo e compostagem, foram realizadas análises dos teores de 1,4-DCB e 1,3,5-TCB do material. Os teores de 1,4-DCB e de 1,3,5-TCB em lodo de esgoto foram menores na ausência de cultivo de *P. purpureum*. Além disso, a aeração do lodo de esgoto, por período de 60 dias, para o 1,4-DCB e de 45 dias, para o 1,3,5-TCB, promoveu a maior redução de seus teores. A compostagem, após o período de aeração e cultivo, não alterou os teores de 1,3,5-TCB, porém reduziu os teores de 1,4-DCB.

Palavras-chave: Biossólido. Biodegradação. Reciclagem de resíduos. Biorremediação.

PHYTOREMEDIATION OF CHLOROBENZENES IN SEWAGE SLUDGE WITH AERATION AND COMPOSTING

ABSTRACT

Bioremediation and composting provide stabilization of sewage sludge. However, in composting, to mix carbonaceous material is necessary. In this way, the cultivation of plants in the sewage sludge can promote phytoremediation of toxic organic substances and carbonaceous material for composting. Thus, the present study aimed to evaluate the contents of some chlorobenzene congeners in sewage sludge, after the cultivation of *Pennisetum purpureum* with different periods of aeration and composted. The experiment was carried out in a randomized block design with four replications, in a 2 x 5 factorial scheme, corresponding to the presence or absence of cultivation with *Pennisetum purpureum* in sewage sludge, combined with five periods of intermittent aeration for 30 minutes: 0; 14; 28; 42 and 60 days, with an air flow of $1,059 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ of volatile solids. After 60 days of cultivation, the grass was cut, crushed and incorporated into the sewage sludge and to the mixture composted for 60 days. At the end of cultivation and composting, analyzes of the levels of 1,4-DCB and 1,3,5-TCB of the material were performed. The levels of 1,4-DCB and 1,3,5-TCB in sewage sludge were lower in the absence of *P. purpureum* cultivation. In addition, the aeration of sewage sludge for a period of 60 days, for 1,4-DCB, and 45 days, for 1,3,5-TCB, promoted the greatest reduction in its contents. Composting after the aeration and cultivation period did not change the levels of 1,3,5-TCB, however, it reduced the levels of 1,4-DCB.

Keywords: Biosolid, Biodegradation, Waste recycling, Bioremediation.

4.1 Introdução

O aumento da população nos centros urbanos e a implantação de novas estações de tratamento de esgotos têm acarretado enorme incremento no volume de lodo de esgoto produzido. Neste caso, a sua disposição de forma adequada e economicamente viável tem se constituído em um dos grandes desafios enfrentados pelas estações, uma vez que o acúmulo a céu aberto pode causar sérios danos ao meio ambiente (ALJERF, 2018).

O lodo de esgoto é um resíduo rico em matéria orgânica e nutrientes para as plantas, apresentando enorme potencial para o uso como fertilizante agrícola (LAMASTRA; SUCIU; TREVISAN, 2018). Todavia concentra uma fonte importante de poluentes orgânicos persistentes, como é o caso dos clorobenzenos (CBs) (PINHO *et al.*, 2014; ALVARENGA *et al.*, 2017), o que pode levar ao acúmulo desses contaminantes e seus derivados ao meio ambiente, principalmente no solo, na água e na flora (PARAIBA e SAITO, 2005; FERRER, 2003; BRAECKEVELT *et al.*, 2008). O seu acúmulo nos vegetais, ou produtores primários, pode representar um grande risco para a saúde dos organismos que ocupam os níveis mais altos da cadeia alimentar, inclusive para os seres humanos, pois pode ocorrer o fenômeno da biomagnificação, que é a concentração dos contaminantes à medida que se elevam os níveis da cadeia trófica (GRAY, 2002).

Os CBs são moléculas de classe de risco três, da família química dos hidrocarbonetos halogenados, causando toxicidade aos homens e animais, em níveis severos, a 400 mg kg^{-1} , resultando em sintomas de irritações, tosses e tonturas (CETESB, 2017). Como mitigação dos impactos causados por esse poluente, o uso da biorremediação tem se mostrado eficaz, por transformar poluentes em substâncias inertes (HOLLINGER *et al.*, 1997).

Dentre os diferentes processos de biorremediação, destaca-se o uso da fitorremediação, na qual se utilizam plantas para extrair ou degradar compostos orgânicos tóxicos em substratos contaminados, como é o caso da espécie *Pennisetum purpureum* em relação aos hidrocarbonetos (NASCIMENTO *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2018; ALVARENGA *et al.*, 2017). Neste sentido, Alvarenga *et al.* (2017) afirmam que as relações mutualísticas entre microrganismos no lodo de esgoto e raízes de *Pennisetum purpureum* aceleram a decomposição e reduzem os teores de alguns clorobenzenos. Também o *Pennisetum purpureum* é uma espécie com alta produção de biomassa, de forma que o seu destino final, após a fitorremediação, pode ser mais amplo, desde a produção energética até a realização de compostagem (COSER *et al.*, 2000; QUESADA *et al.*, 2004; QUÉNO, 2009).

Diante do exposto, objetivou-se com este trabalho avaliar os efeitos de fitorremediação de 1,4-DCB e 1,3,5-TCB em lodo de esgoto cultivado com *Pennisetum purpureum* com diferentes períodos de aeração e posterior compostagem.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Instalação e condução do experimento

O experimento foi realizado na fazenda experimental Professor Hamilton de Abreu Navarro, no Instituto de Ciências Agrárias - ICA/UFMG, localizado em Montes Claros – MG, com Latitude -16.682866° e Longitude -43.840335°, no período de 20 de junho a 6 de dezembro de 2018. Segundo a classificação de Köppen, o clima regional é do tipo Aw, tropical de savana, com chuvas registradas no verão e inverno seco, com os atributos climáticos do período do experimento apresentados na Figura 1.

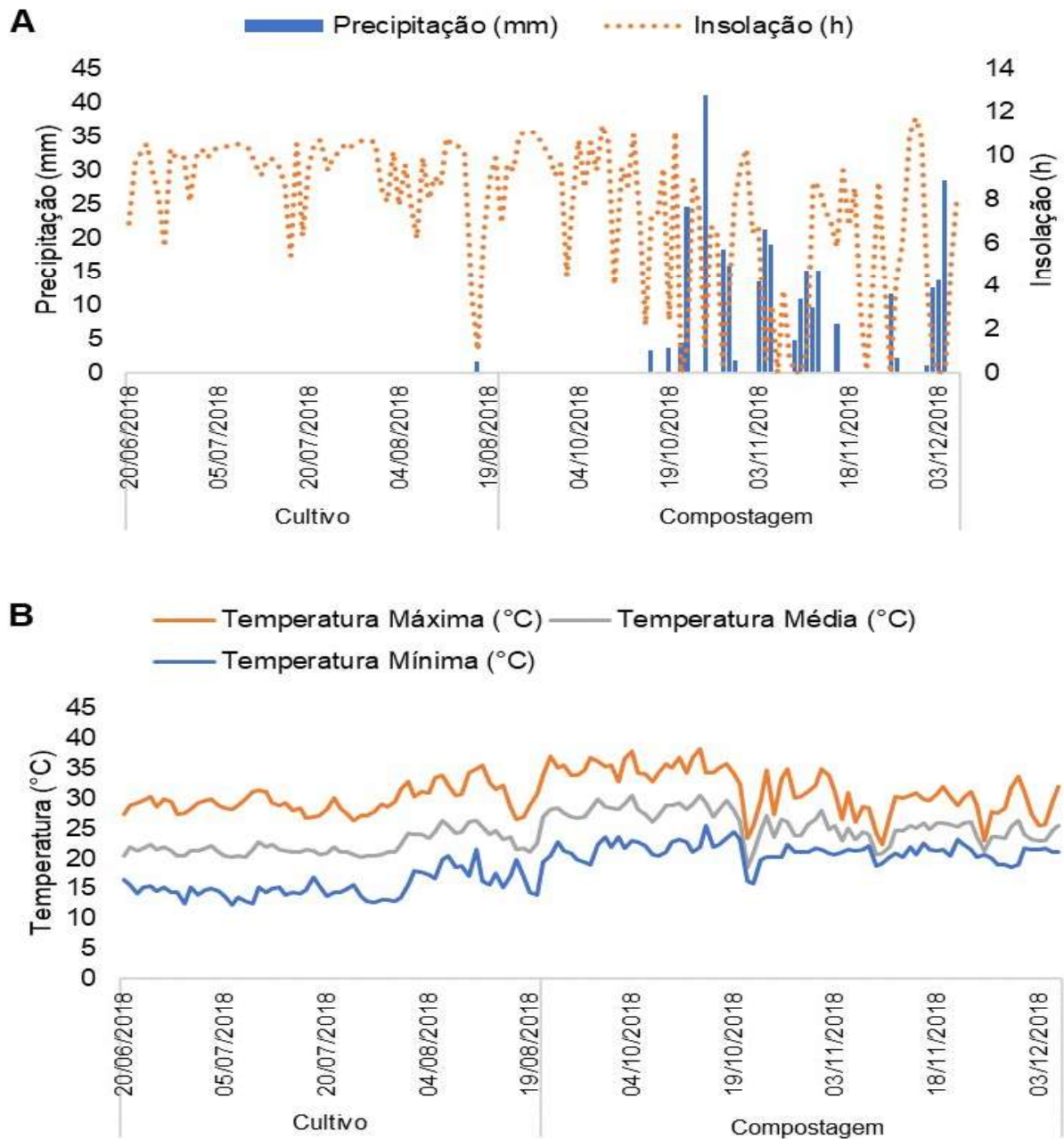


Figura 1 - Dados de precipitação, insolação (A) e temperatura (B) para os períodos de condução do experimento. **Fonte: INMET, 2020.**

O experimento foi conduzido em condições de campo no delineamento em blocos casualizados, com quatro repetições, em esquema fatorial 2 x 5, com os tratamentos correspondendo a cinco períodos de aeração do substrato (0; 14; 28; 42 e 60 dias),

com ou sem a presença de cultivo de *Pennisetum purpureum* (Schum). As parcelas experimentais foram constituídas de sacos do tipo polipropileno de 75 L, de 60 x 40 cm, revestidas com polietileno para evitar perdas laterais de água. Os sacos de polietileno foram preenchidos com 42 kg (60 L) de lodo de esgoto (LE), proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE-Vieira) da cidade de Montes Claros – MG. O Experimento contou ao todo com 40 unidades experimentais com densidade de plantio de 50 plantas por m².

O LE da ETE-Vieira foi gerado, por meio de reatores anaeróbios de fluxo ascendente (RAFA), os quais tratam o esgoto por biofiltros e por ação bacteriana, com posterior centrifugação e secagem a 350 °C por 30 minutos, resultando numa massa granular na forma de pellet de cor negra, com as seguintes características químicas e físicas: pH-H₂O de 5,85, teor de matéria orgânica de 291,4 g kg⁻¹, teor de C de 180,2 g kg⁻¹, resíduo mineral solúvel de 284,4 g kg⁻¹, resíduo mineral insolúvel de 424,1 g kg⁻¹, densidade aparente de 0,70 g cm⁻³, densidade de partícula de 1,89 g cm⁻³, porosidade total de 63% e distribuição de tamanho de partículas de 1,3% > 4 mm, 23,9% > 2 mm, 54,2% > 1 mm, 15,3% > 0,5 mm, 3,6% > 0,25 mm, 1,0% > 0,1 mm, 0,13% > 0,075 mm e 0,57% ≤ 0,075 mm.

No LE deste estudo não foram detectados os congêneres 1,4 diclorobenzeno (1,4-DCB) e 1,3,5 triclorobenzeno (1,3,5-TCB), de forma que, para se atingir teores acima dos valores críticos estabelecidos na legislação ambiental, para solos (BRASIL, 2009), foram adicionados 6,61 mg kg⁻¹ de 1,4-DCB e 6,72 mg kg⁻¹ de 1,3,5-TCB no LE, sendo o processo de contaminação do lodo de esgoto com clorobenzenos realizado, por meio do contato do reagente sólido - em pó - com a matriz, conforme o seguinte: foram colocados 2,97 e 3,02 g de 1,4-DCB e 1,3,5-TCB, respectivamente, em almofariz e macerado junto com 50 mL de lodo de esgoto; essa mistura foi diluída em 1.000 mL

de lodo seco com granulometria menor do que 0,5 mm e agitado manualmente por 10 min (esse processo foi repetido por 4 vezes totalizando 4 L contaminados). Em seguida, os 4 L obtidos foram colocados em betoneira com 20 L de lodo sem contaminação e com granulometria menor do que 1 mm e homogeneizado por 15 min. A esse material adicionaram-se mais 80 L de lodo não contaminado com granulometria de até 2 mm, agitando-se por 15 minutos, obtendo-se uma matriz final de lodo contaminado de 104 L. No processo de contaminação do lodo por parcela, para cada parcela de 60 L de lodo não contaminado, foi adicionada uma alíquota de 2,6 L da matriz de lodo contaminado e agitado por 15 minutos.

Após todo o processo de homogeneização do lodo com os contaminantes, foram retiradas amostras compostas, em cada um dos quatro blocos de tratamentos, para a caracterização, obtendo-se os seguintes valores médios e intervalos de confiança: $6,50 \pm 0,55 \text{ mg kg}^{-1}$ de 1,4-DCB e $6,33 \pm 1,28 \text{ mg kg}^{-1}$ de 1,3,5-TCB.

O meio de propagação vegetativa do *P. purpureum* foi por estaquia. Assim, plantas com seis meses de idade foram cortadas e retiradas estacas com 15 cm, reservando-se uma única gema por estaca. Após o preenchimento dos sacos com o LE, foram plantadas seis estacas em cada parcela e mantidos sobre monitoramento constante, a fim de atender as necessidades de água e de controle de pragas. No início da implementação do experimento, cerca de 30 dias, ocorreram três irrigações diárias com o intuito de evitar o estresse hídrico, possibilitando maior e mais rápido desenvolvimento das estacas (ALVARENGA *et al.*, 2017), sendo a umidade constantemente mantida próxima à capacidade de campo (tensões hídricas variando de -33 a -100 kPa) e monitorada por sonda de reflectometria no domínio do tempo (TDR).

A aeração das parcelas foi realizada, por meio de dois motores, cada um com 1.323,9 watts e 3.500 rpm, com ar sendo distribuído por duas saídas em cada motor e direcionado por quatro canos de policloreto de vinila (PVC) de 50 mm, ramificados por canos de 25 mm, ligados a registros de esferas externas, para o controle da aeração, continuando com o mesmo cano com comprimento de 50 cm com 8 furos de 10 mm de diâmetro, espaçados de 8 cm, na sua parte final, dispostos no fundo das parcelas experimentais e cobertos por uma tela de sombrite para evitar o entupimento dos furos. As unidades experimentais com aeração receberam de modo intermitente (30 minutos ligado/desligado), vazão de ar de $1.059 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ de sólidos voláteis (percentagem de sólidos voláteis de 29,14%). Essa vazão foi medida a cada 14 dias com o auxílio de anemômetro e regulada por registro de esfera.

Aos 60 dias de condução do experimento de campo, as unidades experimentais foram desmontadas, sendo que toda a biomassa da raiz e da parte aérea foi desintegrada em tamanhos menores do que 5 cm e misturada ao lodo de esgoto de sua respectiva parcela para a formação da pilha de compostagem. Assim, os mesmos tratamentos e repetições (com planta e sem planta, e os diferentes períodos de aeração) foram preservados, para a realização do processo de compostagem, o qual foi realizado por período de 75 dias, realizando-se revolvimentos quinzenais para aeração e mantendo-se a umidade da compostagem próxima a 55%. Nos tratamentos com o cultivo do *P. Purpureum*, a massa seca total da planta adicionada ao LE foi de $18,34 \pm 0,72 \text{ g kg}^{-1}$ de LE.

4.2.2 Coleta das amostras

Ao final de 60 dias, foram coletadas amostras de lodo de esgoto contido no saco de polipropileno, cujo substrato encontrava-se com 48 cm de altura. A coleta das

amostras foi feita na altura de 37,5 cm, a partir do nível do solo (camada superior) e 12,5 cm, a partir do nível do solo (camada inferior), de forma a separar a camada do substrato com maior concentração de raízes daquela com menor concentração e, também, separar a camada mais próxima da entrada de aeração daquela mais distante. Posteriormente, após 75 dias de compostagem do lodo de esgoto, foi retirada uma amostra homogênea. As amostras de ambas as coletas foram armazenadas em frascos de vidro e conservados em geladeira a 4 °C para análises dos congêneres de clorobenzenos.

4.2.3 Extração de 1,4-CB e 1,3,5-CB e condições cromatográficas

O processo de extração dos clorobenzenos utilizado seguiu a metodologia proposta por Pinho *et al.* (2014), que consiste na extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura (SLE-PLT), com eficácia na determinação de nove tipos de clorobenzenos.

No procedimento de extração, pesaram-se 4 gramas de amostras em vial de preparo de 22 mL. Em seguida, foram adicionados 2,4 mL de solução de hidróxido de sódio pH 14,0 e levado a aquecimento em banho-maria a 50 °C por 10 min. Após esse período, foram adicionados 8,00 mL da fase de extração, composta por 6,5 mL de acetonitrila, 1,5 mL de acetato de etila e 0,7 mL de diclorometano. O sistema foi, então, homogeneizado, usando um vórtex por 5 min e resfriado a -18 °C por 45 min para o congelamento do lodo de esgoto e da água. Transferindo-se a fase orgânica, ainda líquida, para uma coluna de vidro (20 cm de comprimento x 10 mm de diâmetro), contendo 0,08 g de lã de vidro, 1,50 g de sulfato de sódio anidro e 2,00 g de sílica. A taxa de fluxo foi mantida a 0,50 mL min⁻¹ e a coluna foi eluída com acetonitrila até o

volume final do extrato atingir 5,00 mL. Logo depois, 100 μL de solução de naftaleno (padrão interno) a 25,0 mg L^{-1} foram adicionadas ao eluato e passado por uma membrana de nylon de 0,45 μm . Em seguida, foi transferido 1,00 mL do extrato filtrado para vials de injeção.

A análise dos compostos foi realizada, utilizando o cromatógrafo a gás (Agilent Technologies - GC 7890A) acoplado ao espectrômetro de massas (Agilent Technologies - MS 5975C). Foi utilizada a coluna cromatográfica capilar DB-5 MS (Agilent Technologies) com fase estacionária 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano (30m comprimento x 0,32mm diâmetro interno x 0,25 μm espessura do filme interno). O gás Hélio (99,9999% de pureza) foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura do injetor split/splitless foi mantida a 280°C, e o volume de amostra injetado foi de 1 μL no modo de injeção com divisão de fluxo (split) com razão de 1:5 utilizando autoinjeter Combi PAL. A programação de temperatura do forno iniciou-se em 70°C e foi mantida por 4 min, seguida por uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ até a temperatura de 180°C, totalizando 26 minutos de análise. O espectrômetro de massas foi operado no modo de ionização por impacto de elétrons a 70 eV. A interface foi mantida a 280 °C, e a fonte de íons a 230 °C. O controle do instrumento e aquisição de dados foram feitos com o auxílio do software ChemStation (E.02.02.1431 copyright © 1989-2011) da Agilent Technology. As análises foram realizadas no modo de monitoramento de íons seletivo (SIM). Os íons selecionados, para o 1,4-Diclorobenzeno, foram 84, 111, 146, 148, 150 (m/z) e para o 1,3,5-Triclorobenzeno 74, 109, 128, 145, 180 (m/z).

Os cromatogramas relativos à determinação dos compostos nas amostras, referentes aos diferentes tratamentos para os diversos extratos de lodo de esgoto, estão representados nas Figuras 2, 3 e 4 de acordo com as condições cromatográficas

adotadas. Apesar do lodo de esgoto ser uma matriz complexa, com diversos interferentes que podem variar de uma amostra para outra, detectou-se a presença dos compostos 1,4-DCB e 1,3,5-TCB, sendo eles completamente eluídos em 11 minutos. Os tempos de retenção observados, para 1,4-DCB e 1,3,5-TCB, foram de 7,039 minutos e 10,489, respectivamente. Na Figura 2, encontra-se o cromatograma referente ao estado inicial do lodo de esgoto, antes de receber os tratamentos. É possível observar picos cromatográficos intensos para 1,4-DCB e 1,3,5-TCB.

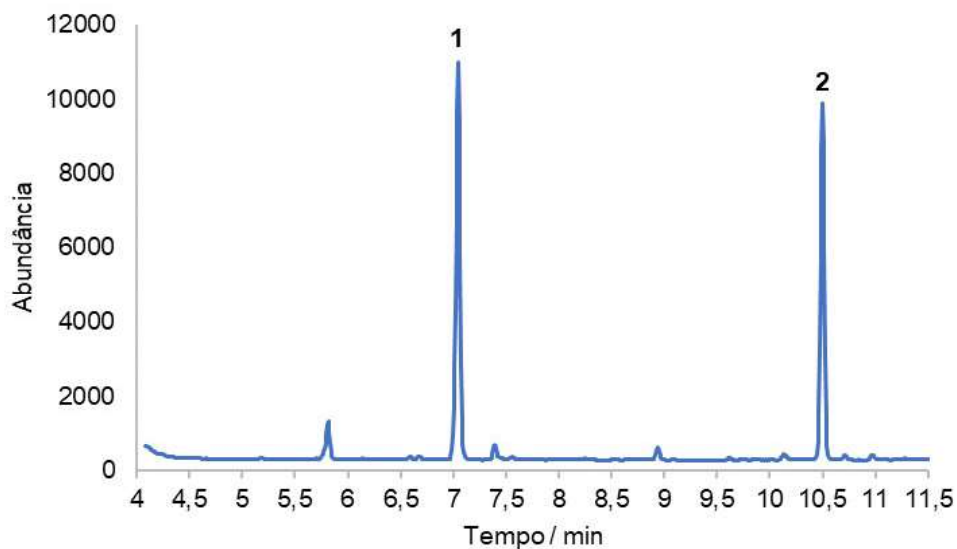


Figura 2 - Cromatograma de íons totais dos congêneres 1,4-DCB (tr.:7,039) e 1,3,5-TCB (tr.: 10,489) em extratos de lodo de esgoto – Caracterização após adição de 1,4-DCB e 1,3,5-TCB. Identificação dos picos: (1) 1,4-DCB e (2) 1,3,5-TCB.

Em particular, a Figura 3: A, B e C (sem cultivo e sem aeração) apresenta à parte A, camada superior, um pico cromatográfico mais intenso para o 1,3,5-TCB, o que pode ser em virtude de o potencial de volatilização dos compostos. De acordo com as propriedades físico-químicas dos clorobenzenos, o composto 1,4-DCB apresenta maior pressão de vapor, quando comparado ao 1,3,5-TCB, o que está de acordo com os dados da literatura (Tabela 1). Assim, há maior quantidade de 1,3,5-TCB que o 1,4-

DCB presente nesta parte do extrato do lodo de esgoto. Para camada inferior (camada B), esse comportamento não é o observado e, sim, uma inversão na intensidade dos picos. Também, nesta camada, é possível observar que há alguns interferentes presentes, pela presença de mais picos, porém de menor intensidade que os dos compostos em questão.

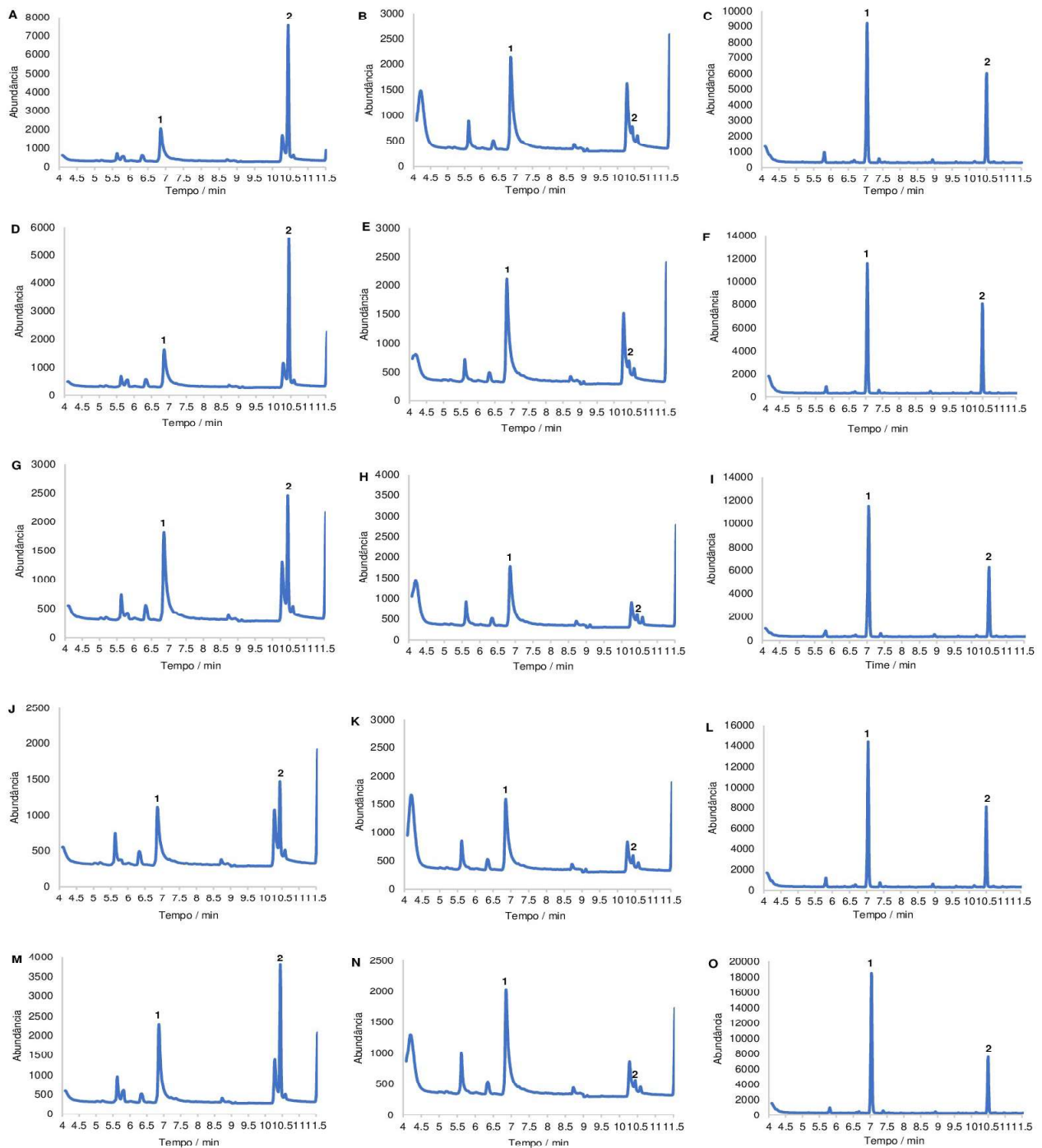


Figura 3 - Cromatograma de íons totais dos congêneres 1,4-DCB (tr.:7,039) e 1,3,5-TCB (tr.: 10,489) em extratos de lodo de esgoto sem cultivo. 0 dia de aeração: A - camada superior, B - camada inferior e C - compostagem; 14 dias de aeração: D - camada superior, E - camada inferior e F - compostagem; 28 dias de aeração: G - camada superior, H - camada inferior e I - compostagem; 42 dias de aeração: J - camada superior, K - camada inferior e L - compostagem, 60 dias de aeração: M - camada superior, N - camada inferior e O - compostagem. Identificação dos picos: (1) 1,4-DCB e (2) 1,3,5-TCB.

Tabela 1 - Características físico-químicas dos clorobenzenos

Substância	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (g m ⁻³)	Pressão de Vapor (Pa)	Log Kow	Ponto de ebulição (°C)	Período de meia vida (horas)			
						Ar	Água	Solo	Sedimento
1,2-DCB	147,0	118,0	196,0	3,4	178°C	550	1700	5500	17000
1,3- DCB	147,0	120,0	307,0	3,4	173°C	550	1700	5500	17000
1,4- DCB	147,0	83,0	90,2	3,4	173°C	550	1700	5500	17000
1,2,3-TCB	181,5	21,0	28,0	4,1	218°C	550	1700	5500	17000
1,2,4-TCB	181,5	40,0	61,0	4,1	214°C	550	1700	5500	17000
1,3,5-TCB	181,5	5,3	32,0	4,1	208°C	550	1700	5500	17000
1,2,3,4-TeCB	215,9	7,8	5,2	4,5	254°C	1700	5500	5500	17000
1,2,4,5-TeCB	215,9	1,3	0,7	4,5	244°C	1700	5500	5500	17000
1,2,3,5-TeCB	215,9	3,6	9,8	4,5	246°C	1700	5500	5500	17000

Nota: Log Kow - coeficiente de partição octanol-água; DCB – diclorobenzeno; TCB – triclorobenzeno; TeCB - tetraclorobenzeno.

Fonte: Adaptado de MACKAY *et al.*, 1992 apud EVANGELISTA, 2012.

Já para a aplicação da técnica de compostagem (como representado na parte C), observa-se que houve uma relativa redução de interferentes, evidenciado pela quase ausência de picos intermediários, o que pode ser acompanhado pelo comportamento do perfil dos picos cromatográficos para os dois compostos. Portanto, provavelmente, após a oxidação da matéria orgânica promovida pela compostagem, percebeu-se uma estabilização desses compostos presente no lodo de esgoto. Ademais, há maior quantificação do composto 1,4-CB, visto que apresenta maior intensidade no pico cromatográfico, quando comparado à intensidade do pico para o composto 1,3,5-TCB.

O pico cromatográfico muito intenso, para o composto 1,3,5-TCB da camada superior D (sem cultivo e com 14 dias aeração), pode ser explicado pelo potencial de volatilização dos compostos. Observa-se que a aeração promoveu maior volatilização do 1,4-DCB, favorecida pela sua maior pressão de vapor. Novamente, verificou-se que, para as partes E e F, tem-se comportamento similar à B e C.

A Figura 3: G, H e I (sem cultivo e com 28 dias de aeração) apresenta um comportamento similar ao encontrado nos extratos D, E e F. Contudo, com o aumento da constância de aeração, promoveu maior volatilização do 1,4-DCB, mas não tão

eficiente, de forma que esse composto ainda se faz presente de forma residual. Novamente, verificou-se que, para as partes H e I, tem-se comportamento similar para as Figuras 3: B e C. Esse comportamento é similar ao apresentado em J, K, L, M, N e O.

Por outro lado, para a Figura 4, parte A (com cultivo e sem aeração), camada superior, temos uma inversão, com o composto 1,4-DCB apresentando um pico cromatográfico mais intenso. Portanto é uma evidência de que a redução do composto 1,3,5-TCB seja mais eficaz nesta parte do extrato de lodo, pela maior concentração de raízes, que atuam promovendo a remediação desse composto. Ademais, para as partes B e C, verificou-se comportamento similar para a Figura 3: B e C.

Já para as partes D, E, F, G, H, I, J, K e L (Figura 4), com cultivo e aeração, tem-se um comportamento similar ao apresentado pelas partes A, B e C. Porém, para as partes D, E, G, H, K e L, é possível observar a presença de alguns possíveis interferentes.

Com relação à camada superior M (com cultivo e 60 dias de aeração) da Figura 4, é possível observar que a redução, para ambos os congêneres estudados, foi menos intensa que para os demais períodos de aeração. Já as partes N e O, camada inferior e compostagem, respectivamente, com 60 dias de aeração, comportaram-se de forma semelhante aos demais períodos de aeração correspondentes à camada inferior e compostagem.

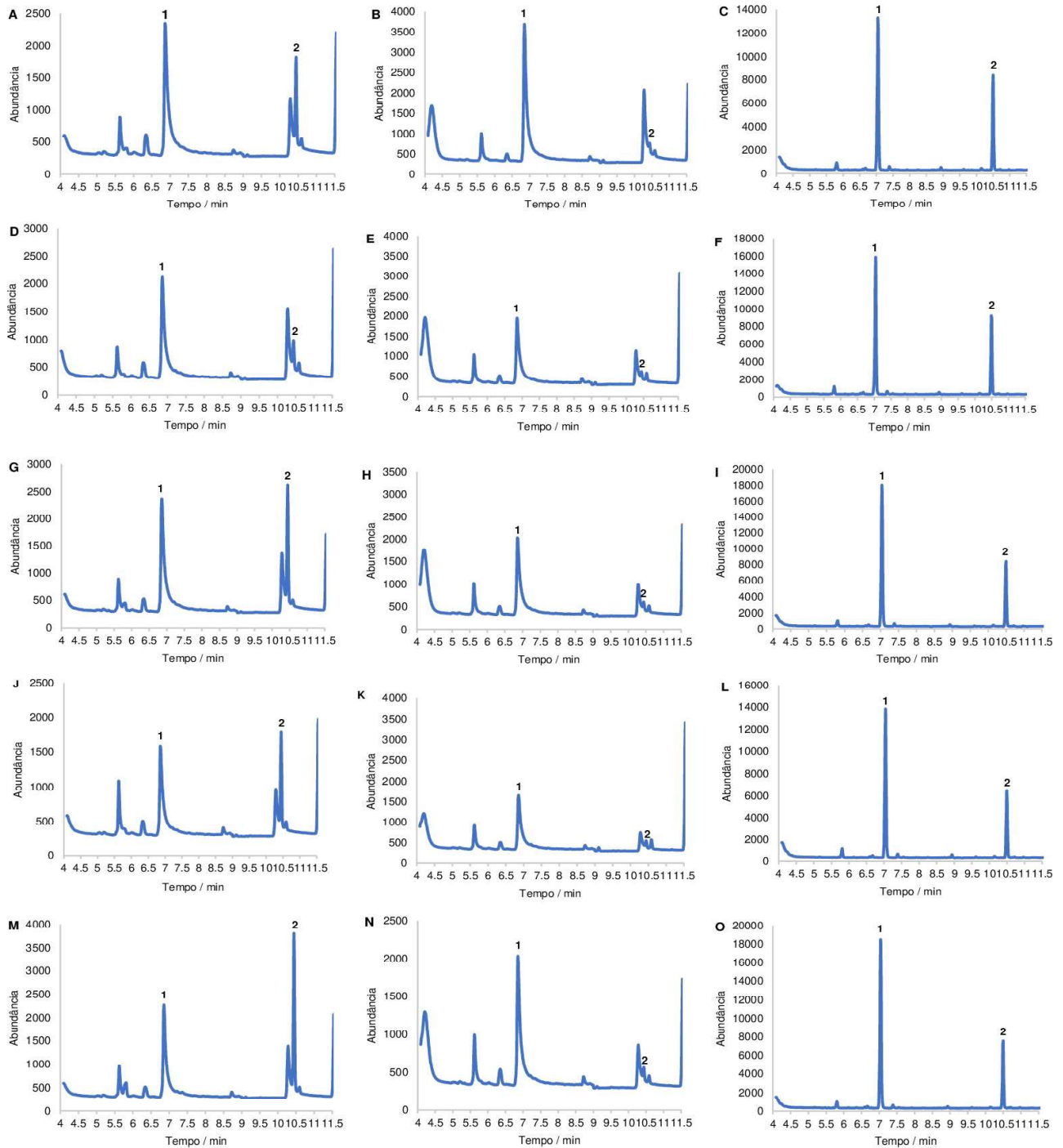


Figura 4 - Cromatograma de íons totais dos congêneres 1,4-DCB (tr.:7,039) e 1,3,5-TCB (tr.: 10,489) em extratos de lodo de esgoto com cultivo. 0 dia de aeração: A - cultivo camada superior, B - cultivo camada inferior e C - compostagem; 14 dias de aeração: D - cultivo camada superior, E - cultivo camada inferior e F - compostagem; 28 dias de aeração: G - cultivo camada superior, H - cultivo camada inferior e I - compostagem; 42 dias de aeração: J - cultivo camada superior, K - cultivo camada inferior e L - compostagem, 60 dias de aeração: M - cultivo camada superior, N - cultivo camada inferior e O - compostagem. Identificação dos picos: (1) 1,4-DCB e (2) 1,3,5-TCB.

4.2.4 Análises estatísticas

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e teste de Tukey e de regressão, testando-se até 5% de probabilidade. Também, foi calculado o intervalo de confiança das variáveis pelo teste t a 5% de probabilidade.

4.2.5 Estimativa do índice de descontaminação

O índice de descontaminação dos congêneres de clorobenzenos, em função do modelo experimental executado com sistemas com planta (CP) e sem planta (SP) e com aeração, foi estimado pela Equação 1.

$$\text{Equação 1: } I_d = (V_i - V_f) / V_i \times 100$$

Em que:

I_d = Índice percentual de descontaminação (%);

V_i = Teor de clorobenzeno inicial (mg kg^{-1});

V_f = Teor de clorobenzeno final (mg kg^{-1}).

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Interação cultivo em lodo de esgoto x tempo de aeração

A análise de variância revelou que não houve interação entre os tempos de aeração (0; 14; 28; 42 e 60 dias) e a presença ou não de cultivo no lodo de esgoto (LE), em relação aos teores de 1,4 diclorobenzeno (1,4-DCB) e de 1,3,5 triclorobenzeno (1,3,5-TCB) no substrato ($P > 0,05$), sendo considerados, na análise de comparação de médias, os efeitos principais de cada fator (Tabela 2).

Tabela 2 - Teores de 1,4 diclorobenzeno (1,4-DCB) e 1,3,5 triclobenzeno (1,3,5-TCB) em lodo de esgoto na ausência (SP) e presença (CP) de cultivo de *Pennisetum purpureum* com períodos distintos de aeração

CB (mg kg ⁻¹)	Trat	Tempo de aeração (dia)					Média	CV%
		0	14	28	42	60		
Camada superior								
1,4-DCB	SP	2,36 (64)	2,36 (64)	2,27 (65)	1,04 (84)	1,68 (74)	1,94 (70) b	42,58
	CP	4,60 (29)	4,10 (37)	4,19 (36)	2,52 (61)	3,37 (48)		
	Média	3,48 (46)	3,23 (50)	3,23 (50)	1,78 (73)	2,52 (61)	-	
1,3,5-TCB	SP	2,02 (68)	1,42 (78)	1,53 (76)	1,15 (82)	1,66 (74)	1,56 (75) b	38,30
	CP	1,92 (70)	2,74 (57)	2,15 (66)	1,33 (79)	2,01 (68)		
	Média	1,97 (69)	2,08 (67)	1,84 (71)	1,24 (80)	1,84 (71)	-	
Camada inferior								
1,4-DCB	SP	2,94 (55)	2,66 (59)	2,27 (65)	1,89 (71)	2,09 (68)	2,37 (64) b	32,43
	CP	4,34 (33)	2,79 (57)	3,32 (49)	2,28 (65)	2,98 (54)		
	Média	3,64 (44)	2,72 (58)	2,79 (57)	2,09 (68)	2,53 (61)	-	
1,3,5-TCB	SP	2,08 (67)	1,85 (71)	0,87 (86)	0,72 (89)	0,87 (86)	1,28 (80) a	58,86
	CP	3,40 (46)	1,58 (75)	1,29 (80)	0,83 (87)	1,02 (84)		
	Média	2,74 (57)	1,71 (73)	1,08 (83)	0,77 (88)	0,94 (85)	-	
Camada total								
1,4-DCB	SP	2,65 (59)	2,51 (61)	2,27 (65)	1,47 (77)	1,89 (71)	2,16 (67) b	31,04
	CP	4,47 (31)	3,44 (47)	3,75 (42)	2,40 (63)	3,17 (51)		
	Média	3,56 (45)	2,98 (54)	3,01 (54)	1,93 (70)	2,53 (61)	-	
1,3,5-TCB	SP	2,05 (68)	1,63 (74)	1,20 (81)	0,94 (85)	1,27 (80)	1,42 (78) b	37,52
	CP	2,66 (58)	2,16 (66)	1,72 (73)	1,08 (83)	1,51 (76)		
	Média	2,36 (63)	1,90 (70)	1,46 (77)	1,01 (84)	1,39 (78)	-	
Compostagem								
1,4-DCB	SP	1,20 (82)	1,53 (76)	1,69 (74)	1,50 (77)	1,58 (76)	1,50 (77) a	30,93
	CP	1,94 (70)	1,48 (77)	2,09 (68)	1,50 (77)	1,92 (70)		
	Média	1,57 (45)	1,51 (54)	1,89 (54)	1,50 (70)	1,75 (61)	-	
1,3,5-TCB	SP	1,05 (83)	1,27 (80)	1,30 (79)	1,04 (84)	1,00 (84)	1,13 (82) a	32,02
	CP	1,50 (76)	1,25 (80)	1,14 (82)	0,78 (88)	0,96 (85)		
	Média	1,28 (80)	1,26 (80)	1,22 (81)	0,91 (86)	0,99 (84)	-	

CB = Clorobenzeno; Trat = Tratamento. Valor entre parênteses corresponde ao índice percentual de descontaminação (Id). Para cada variável, médias seguidas da mesma letra minúscula na vertical não diferem estatisticamente entre si a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

4.3.2 Efeito do cultivo do lodo de esgoto com *Pennisetum purpureum*

Com base na Tabela 2, observou-se que o LE não cultivado com plantas apresentou maior eficácia na redução dos teores dos congêneres de clorobenzenos, em comparação ao LE cultivado, em praticamente todas as camadas do substrato. De forma semelhante, Zhou *et al.* (2013) observaram concentrações mais baixas de compostos aromáticos com baixo teor de cloro na camada sem raízes que em

camadas com raízes, em experimento avaliando as taxas de decomposição de hexaclorobenzeno em sistema de *wetland*.

A menor decomposição dos DCBs e TCBs, em substratos com plantas cultivadas, pode estar relacionada à preferência dos microrganismos em metabolizar exsudatos liberados pelas raízes, uma vez que a relação mutualística entre eles existe, em função da planta fornecer produto de melhor qualidade e requerido pelos microrganismos. De acordo com Melo (2008), as raízes podem liberar de 20 a 40% dos fotossintatos produzidos pela planta, dentre eles: açúcares, aminoácidos, ácidos graxos, nucleotídeos, vitaminas, fito-hormônios e outras substâncias que favorecem o desenvolvimento e atividade de microrganismos na rizosfera. Desta forma, a comunidade microbiana da rizosfera e a sua diversidade são determinadas pela composição dos exsudatos radiculares, a qual varia, em função da espécie e estágio de desenvolvimento da planta, havendo uma vantagem competitiva para aqueles microrganismos capazes de metabolizar os compostos presentes nos exsudatos. Logo o grau de degradação de xenobióticos na rizosfera, assim como a diversidade de microrganismos, depende da morfologia e metabólitos das espécies de plantas envolvidas e suas interações ecológicas com outros organismos.

Um outro aspecto a ser considerado é que o LE em estudo se apresentava, em estágio de maturação mais avançada, com matéria orgânica mais recalcitrante, o que deve ter estimulado a seleção, pelos microrganismos decompositores, de produtos liberados pelas raízes, com maior facilidade de metabolização. Sato e Lee (1996) enfatizam que a presença de material de fácil metabolização pelos microrganismos pode promover a redução na proliferação dos microorganismos degradadores de agrotóxicos, dado que os nutrientes favorecem a multiplicação de microrganismos de modo geral, ocasionando maior competição entre as diferentes espécies. Também, a

redução na degradação de compostos, como os clorobenzenos, com o aumento de matéria orgânica de mais fácil decomposição, pode ser atribuída ao aumento de sua adsorção na matriz orgânica humificada (BARRIUSO *et al.*, 1997, LEE *et al.*, 2009). Isso ocorre, em razão das características químicas desse contaminante favorecer a sua imobilização na matéria orgânica decomposta, reduzindo a sua biodisponibilidade para a decomposição (XING; PIGNATELLO, 1998).

A maior incidência de luz solar e, por conseguinte, da temperatura podem estar relacionadas também à maior decomposição de clorobenzenos no LE sem o cultivo de plantas, principalmente na camada superior, visto que nessas parcelas o lodo contaminado ficou mais exposto a esses efeitos, conforme também comprovado por Crittenden *et al.* (1997).

De qualquer forma, os índices de descontaminação dos clorobenzenos foram muito elevados tanto na presença quanto na ausência de cultivo de plantas, com reduções médias, variando de 31 a 77% para o 1,4-DCB e de 58 a 85% para o 1,3,5-TCB, considerando a totalidade do substrato (Tabela 2). Alvarenga *et al.* (2017) também observaram reduções nos teores de 1,3,5-TCB e 1,4-DCB, após 150 dias de cultivo de *P. purpureum* em lodo de esgoto, sendo tal fato atribuído às interações mutualísticas entre organismos decompositores e as raízes de *P. purpureum*, favorecendo o processo de fitorremediação.

Algumas espécies do gênero *Pennisetum* são capazes de formar interações mutualísticas com a *Pseudomonas aeruginosa*, a qual é capaz de utilizar 1,3-clorobenzeno e 1,3,5-clorobenzeno, como fontes de carbono e energia, promovendo a sua decomposição (ADEBUSOYE *et al.*, 2007; GUPTA *et al.*, 2013). No entanto, em uma comunidade complexa como o solo, onde muitos membros podem contribuir para o processo de degradação, os clorobenzenos nem sempre são degradados pelos

microrganismos, podendo sofrer alterações abióticas, como oxidação, desidrocloração, redução, hidrólise, conjugação, assim como processos fotolíticos (GORING *et al.*, 1975; BRAHUSHI *et al.*, 2017).

Além disso, mesmo a biodegradação sendo considerada a melhor forma de eliminação de compostos tóxicos do meio ambiente, isso não significa que ocorreu a total mineralização do composto, uma vez que pode ter ocorrido a sua transformação em um produto intermediário (BRAHUSHI *et al.*, 2017).

4.3.3 Variação dos teores de clorobenzenos entre camadas do substrato

A camada superior do substrato de LE correspondeu à amostragem feita a 37,5 cm de altura, a partir do nível inferior do substrato, em que ocorreu maior concentração de raízes, enquanto a camada inferior foi a correspondente a 12,5 cm, com menor concentração de raízes, porém próxima à entrada de ar nos tratamentos com aeração. Todavia, apesar dos aspectos mencionados, não foram verificadas diferenças entre camadas para nenhum dos congêneres de clorobenzenos estudados (Figura 5: A e B). Neste caso, mesmo com a possibilidade de as raízes das plantas dificultarem o fluxo de ar do fundo do substrato, para a camada mais superior e das atividades rizosféricas ocorrerem por mais tempo e de forma mais concentrada nesta camada, os clorobenzenos comportaram-se de forma aproximadamente semelhante, independente da profundidade do substrato.

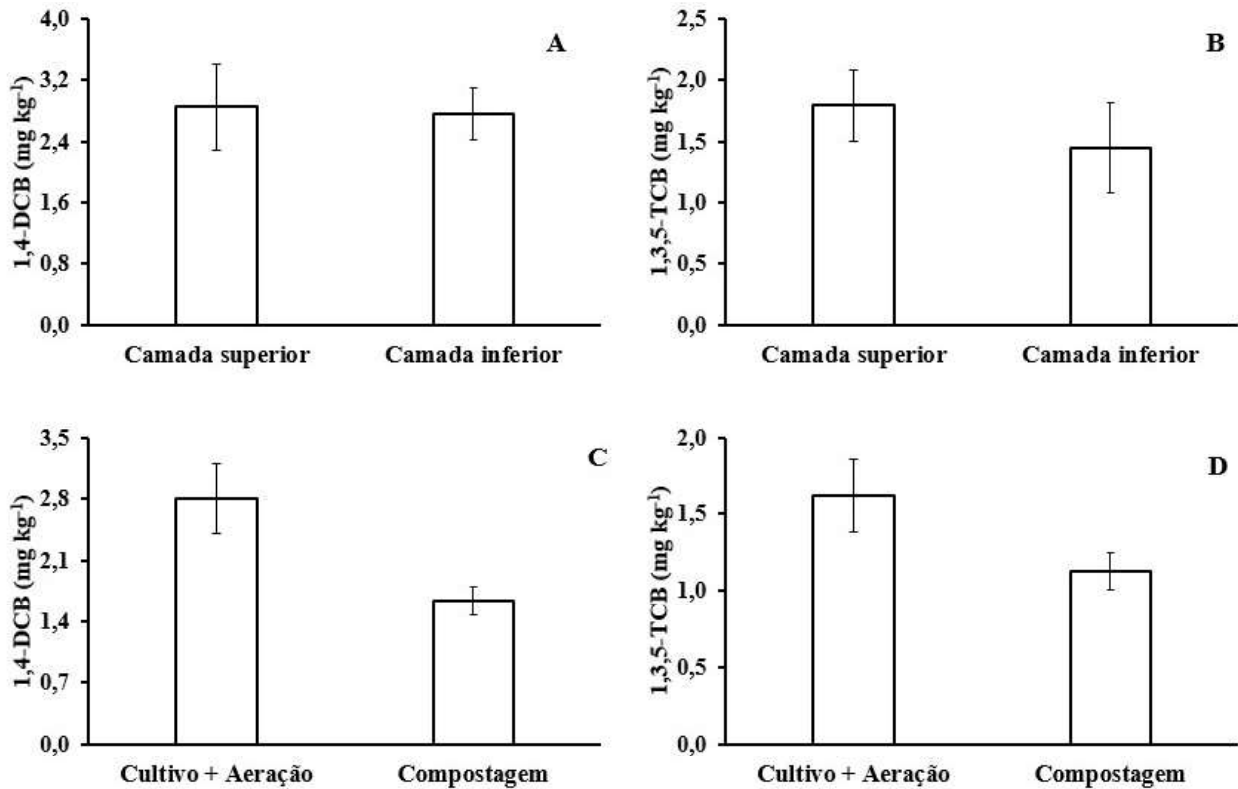


Figura 5 - Teores de 1,4 diclorobenzeno (1,4-DCB) e de 1,3,5 triclorobenzeno (1,3,5-TCB), nas camadas superior e inferior do substrato (A) e (B) e nas fases de cultivo + aeração (C) e compostagem (D), respectivamente. Intervalo de confiança da média testado a 5%.

4.3.4 Efeito da aeração do lodo de esgoto

O aumento do tempo de aeração do substrato, independente da presença ou não de plantas cultivadas, promoveu uma boa redução dos teores de 1,4-DCB no LE (Figura 6). Para esse congênera, as reduções ocorreram em todas as camadas de forma linear, variando, para a camada superior, de 3,48 mg kg⁻¹ no tempo zero para 2,16 mg kg⁻¹ com 60 dias de aeração (decréscimo de 38%) e, para a camada inferior, de 3,29 mg kg⁻¹ no tempo zero para 2,17 mg kg⁻¹ com 60 dias de aeração (decréscimo de 34%). Para a média de todo o substrato, a variação foi de 3,39 mg kg⁻¹ no tempo zero para 2,17 mg kg⁻¹ com 60 dias de aeração (decréscimo de 36%), sendo que,

comparado ao teor inicial de 6,50 mg kg⁻¹ de 1,4-DCB no LE, a redução percentual em relação à média total do substrato foi 67%.

O teor de 1,3,5-TCB não foi influenciado pelo tempo de aeração, na camada superior do substrato, sendo o valor médio de 1,79 mg kg⁻¹ (Figura 7). Contudo, na camada inferior e na média de todo o substrato, constatou-se redução dos seus teores com o aumento do tempo de aeração. Neste caso, os ajustes das equações foram quadráticos, com variações máximas de 2,74 mg kg⁻¹ no tempo zero para 0,71 mg kg⁻¹ aos 48 dias de aeração (decrécimo de 74%), na camada inferior do substrato e de 2,41 mg kg⁻¹ no tempo zero para 1,21 mg kg⁻¹ aos 45 dias de aeração (decrécimo de 50%) em todo o substrato. Considerando a média de todo o substrato, a redução no teor de 1,3,5-TCB foi de 81% em relação ao teor inicial desse congênere no substrato.

Conforme apresentado acima, o congênere 1,3,5-TCB apresentou índice percentual de descontaminação de 81%, enquanto o 1,4-DCB apresentou índice de 67%. Todavia estudos com suspensão de sulfeto de ferro em condições aeróbias, com formação de peróxidos e superóxidos, apontam para resistência à degradação semelhante entre os congêneres mencionados (HARA, 2012).

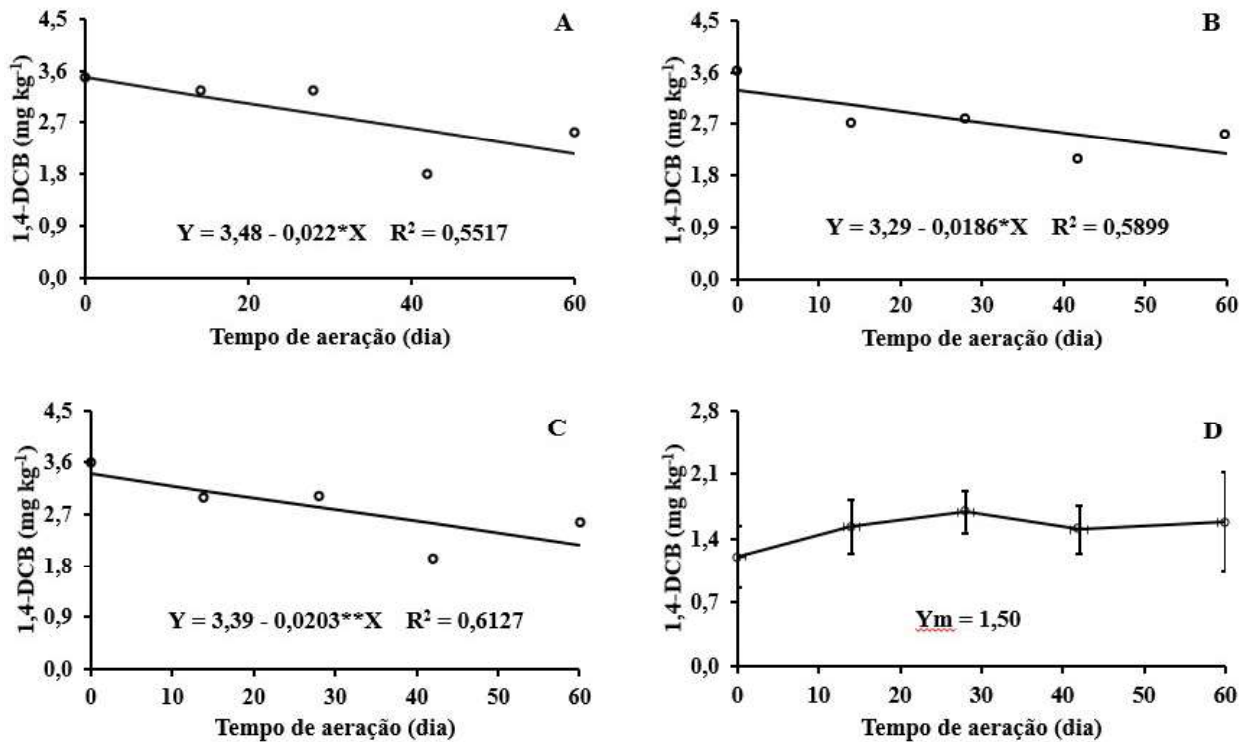


Figura 6 - Teores de 1,4 diclorobenzeno (1,4-DCB), na camada superior do substrato (A), na camada inferior do substrato (B), na camada total do substrato (C) e no composto orgânico (D), em função do tempo de aeração do substrato. *, **, Coeficientes das equações de regressão significativos a 5 e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t. Intervalo de confiança da média testado a 5% de probabilidade pelo teste t.

Convém destacar que, no processo de degradação, o cloro é eliminado passo a passo dos benzenos altamente clorados, para produzir benzenos menos clorados e finalmente transformar-se em benzeno, sendo a taxa de degradação maior aos compostos de menor peso molecular. Por outro lado, dentro de uma mesma classe de clorobenzenos, o que mais importa é a configuração do cloro, uma vez que o maior desvio de elétrons facilita a degradação desses compostos. Desse modo, configurações do íon cloro simétricas conferem maior resistência do composto à degradação. Para esse processo de degradação, a oxigenação exerce papel proeminente, sendo que atua como receptor final de elétrons, promovendo a descloração (CAI *et al.*, 2007; HARA, 2012; BRAHUSHI *et al.*, 2017).

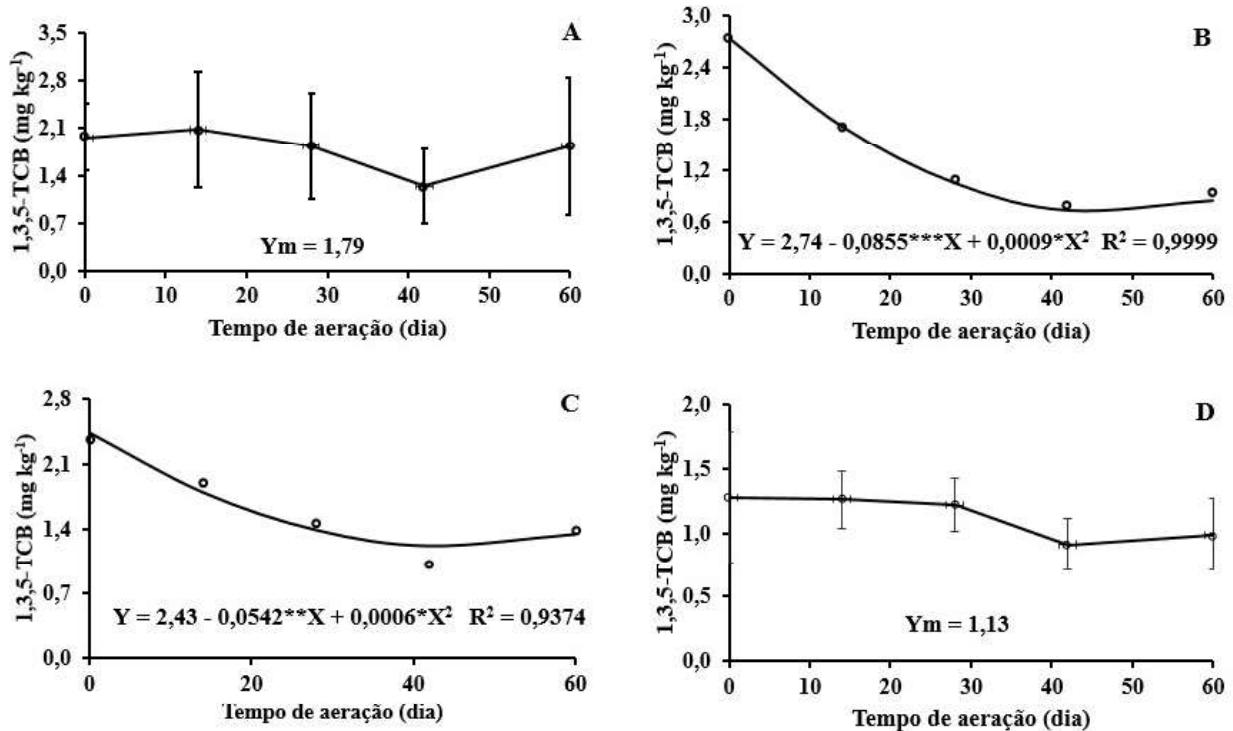


Figura 7 - Teores de 1,3,5 triclorobenzeno (1,3,5-TCB) na camada superior do substrato (A), na camada inferior do substrato (B), na camada total do substrato (C) e no composto orgânico (D), em função do tempo de aeração do substrato. *, **, ***, Coeficientes das equações de regressão significativos a 5; 1 e 0,1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t. Intervalo de confiança da média testado a 5% de probabilidade pelo teste t.

4.3.5 Efeito da compostagem sobre os teores de clorobenzenos em lodo de esgoto

Com relação à compostagem de cada um dos tratamentos anteriores, observou-se, com base na análise de variância, que não houve interação entre os fatores em estudo (realização ou não de cultivo e os tempos de aeração), em relação aos teores de clorobenzenos ($P > 0,05$), sendo considerados na análise de comparação de médias os efeitos principais de cada fator (Tabela 2).

Além disso, também não houve diferenças para os congêneres de clorobenzenos entre os tratamentos com o cultivo de *P. purpureum* e o não cultivo (Tabela 2) e entre os tempos de aeração (Figuras 6 e 7). Para o 1,4-DCB, o valor médio foi de 1,50 mg

kg⁻¹, enquanto, para o 1,3,5-TCB, foi de 1,13 mg kg⁻¹, com índices percentuais de degradação em relação aos teores iniciais no LE de 77 e 82%, respectivamente.

Todavia ficou evidente que a compostagem teve um efeito relevante na decomposição de parte dos teores residuais de 1,4-DCB da primeira etapa experimental (Figura 5: C), com aumento do índice percentual de degradação de 67 para 77%. Por outro lado, para o 1,3,5-TCB, o qual já havia apresentado índice percentual mais elevado na fase anterior, o aumento foi apenas de 81 para 82%.

O efeito da compostagem sobre a biodegradação de clorobenzenos foi também observado por Cai *et al.* (2012), os quais constataram uma redução acentuada dos teores de 1,4-Diclorobenzeno, 1,2,4-Triclorobenzeno e Hexaclorobenzeno, em compostagem de lodo de esgoto, em leiras revolvidas manualmente a cada 5 dias.

O decaimento dos teores de 1,4-DCB, nas leiras de compostagem, pode estar relacionado, além de ação dos microrganismos, à maior exposição de luz e temperatura, dado que a superfície exposta do LE nas pilhas de compostagem foi bem maior que aquela no recipiente de polipropileno. Crittenden *et al.* (1997) comprovaram a eficiência dos efeitos da luz e da temperatura, na decomposição de compostos organoclorados na presença de catalisadores, que atuavam como intensificadores dos efeitos da luz, tendo encontrado similar eficiência na decomposição de compostos *para*-diclorobenzeno (*p*-DCB).

Além dos fatores mencionados acima, o calor gerado, durante o processo de compostagem, pode ter aumentado a transferência de massa do 1,4-DCB para a fase de vapor, provocando também perda por volatilização (CAI *et al.*, 2007; GUERIN, 2008; BRAHUSHI *et al.*, 2017).

A Resolução CONAMA nº 420 (BRASIL, 2009) estabelece limites de teores para prevenção no solo de 0,39 mg kg⁻¹ para o 1,4-DCB e de 0,50 mg kg⁻¹ para o 1,3,5-TCB.

Assim, considerando a densidade do solo igual a 1 g cm^{-3} e a profundidade de incorporação do LE de 20 cm, bem como as concentrações médias encontradas no LE, ao final desse estudo, de $1,50 \text{ mg kg}^{-1}$ para o 1,4-DCB e de $1,13 \text{ mg kg}^{-1}$ para o 1,3,5-TCB, esse solo poderia receber uma dose de LE de até 520 Mg ha^{-1} , enquanto, para o 1,3,5-TCB, a dose máxima seria de 885 Mg ha^{-1} . Uma vez que a dose de LE a ser aplicada na adubação depende do seu teor de N disponível e do requerimento da cultura agrícola, em relação a esse nutriente, pode-se estimar que uma cultura anual, com demanda de 20 Mg ha^{-1} , possa ser adubada por 26 ciclos consecutivos, levando-se em conta somente o teor de 1,4-DCB, que é o mais limitante e não considerando as decomposições dessas substâncias ocorridas no solo neste tempo e outros tipos de perdas. De qualquer forma, os teores de N disponíveis no LE são normalmente elevados e as quantidades aplicadas baixas, da ordem de 10 Mg ha^{-1} , o que diminui ainda mais o risco de contaminação do solo.

4.4 Conclusões

Os teores de 1,4-DCB e de 1,3,5-TCB em lodo de esgoto são menores na ausência de cultivo de *Pennisetum purpureum* nesse resíduo.

A aeração do lodo de esgoto, por período de 60 dias, para o 1,4-DCB e de 45 dias, para o 1,3,5-TCB, promove a maior redução dos teores dessas substâncias no lodo de esgoto.

A compostagem do lodo de esgoto, após o período de aeração e cultivo, não altera os teores de 1,3,5-TCB, porém reduz significativamente os teores de 1,4-DCB nesse resíduo.

4.5 Agradecimentos

Os autores expressam seus maiores agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro que possibilitou a realização desse trabalho e à Companhia de Saneamento de Minas Gerais - COPASA-MG pela disponibilização do lodo de esgoto.

4.6 Referências

- ADEBUSOYE, S. A., PICARDAL, F. W., LLORI, M. O., AMUND, O. O., FUQUA, C., GRINDLE, N., 2007. Aerobic degradation of di- and trichlorobenzenes by two bacteria isolated from polluted tropical soils. *Chemosp.* 66, 1939-1946. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.074>.
- ALJERF, L., 2018. Data of thematic analysis of farmer's use behavior of recycled industrial wastewater. *Dat. in Brief.* 21, 240-250. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.09.125>.
- ALVARENGA, A. C., SAMPAIO, R. A., PINHO, G. P., CARDOSO, P. H. S., SOUSA, I. P., BARBOSA, M. H. C., 2017. Phytoremediation of chlorobenzenes in sewage sludge cultivated with *Pennisetum purpureum* at different times. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambien.* 21, 573-578. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v21n8p573-578>.
- BARRIUSO, E., HOUOT, S., SERRA-WITTLING, C., 1997. Influence of Compost Addition to soil on the Behaviour of Herbicides. *Pestic. Scien.* 49, 65-75. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199701\)49:1<65::AID-PS488>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199701)49:1<65::AID-PS488>3.0.CO;2-Z).
- BRASIL, 2009. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de Dezembro de 2009. *Diário Oficial da União, Brasília, DF, nº 249, 30 de dez. de 2009.* p.81-84. <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> (acessado em 11 de dezembro de 2020).
- BRAECKEVELT M., MIRSCHEL, G., WIESSNER, A., RUECKERT, M., REICHE, N., VOGT, C., SCHULTZ, A., PASCHKE, H., KUSCHK, P., KAESTNER, M., 2008. Treatment of chlorobenzene-contaminated groundwater in a pilot-scale constructed wetland, *Ecolog. Engin.* 33, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.02.002>
- BRAHUSHI, F., KENGARA, F.O., SONG, Y., XIN, J., MUNCH, J. C., FANG, W., 2017. Fate processes of chlorobenzenes in soil and potential remediation strategies: a review. *Pedosp.* 27,407-420. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60338-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60338-2).

CAI, Q., MOB, C., WU, Q., ZENG, Q., KATSOYIANNIS, A., 2007c J. Chromatogr. A. 1143, 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.007>.

CAI, Q. Y., MO, C. H., LU, H., ZENG, Q. Y., WU, Q. T., LI, Y. W., 2012. Effect of composting on the removal of semivolatile organic chemicals (SVOCs) from sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 126, 453-457. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.039>.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1999. Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação (Norma P4.230). https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Cloro_benzenos.pdf (acessado em 28 dezembro de 2019).

COSER, A. C., MARTINS, C. E., DERESZ, F., 2000. Capim-elefante: formas de uso na alimentação animal. Circular técnica, 57. Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora. ISSN 1517-4816. <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/594284/capim-elefante-formas-de-uso-na-alimentacao-animal> (acessado em 19 de junho de 2020).

CRITTENDEN, J. C., LIU, J., HAND, D. W., PERRAM, D. L. 1997. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. *Wat. Res.* 31, 429-438. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00267-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00267-9).

EVANGELISTA, G. F. Determinação de clorobenzenos em lodo de esgoto por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). 2012. 69f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) - Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros, 2012. <http://hdl.handle.net/1843/NCAP-9BMHK3> (acessado em 28 de novembro de 2020).

FERRER, A., 2003. Intoxicación por plaguicidas. *Anal. S. S. Navar.* 26, 155-171.

GORING, C. A., LASKOWSKI, D. A., KAMAKER, J. W., MEIKLE, R. W., 1975. Principles of pesticide degradation in soil. In: HAQUE, R., FREED, C. H. (Eds.), *Environm. Dynam. Pestic.*, Nova York, pp. 135-172. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2862-9_9.

GRAY, J. S. 2002. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollut. Bulle.* 45, 46-52. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00323-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00323-X).

GUERIN, F. T. 2008. Ex-situ bioremediation of chlorobenzenes in soil. *J. hazard. Materi.* 154, 9-20. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.094>.

GUPTA, G., PANWAR, J., JHA, P. N. 2013. Natural occurrence of *Pseudomonas aeruginosa*, a dominant cultivable diazotrophic endophytic bacterium colonizing *Pennisetum glaucum* (L.) R. *Br. Appl. S. Ecol.* 64, 252-261. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2012.12.016>.

HARA, J. 2012. Chemical Degradation of Chlorinated Organic Pollutants for In Situ Remediation and Evaluation of Natural Attenuation. In: PUZYN, T., MOSTRAG-SZLICHTYNG, A. (Eds.) *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention*

- Environmental and Analytical Update. InTech, Rijekay, pp. 345-364. <https://doi.org/10.5772/31775>.

HOLLIGER, C., GASPARD, S., GLOD, G., HEIJMAN, C., SCHUMACHER, W., SCHWARZENBACH, R. P., VAZQUEZ, F., 1997. Contaminated environmental in the subsurface and bioremediation: organic contaminants. FEMS Microb. Rev.20, 517-523, 1997. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1997.tb00334.x>.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia, 2020. BDMEP – Banco de dados históricos. <https://bdmep.inmet.gov.br/> (acessado em 01 de agosto de 2020).

LAMASTRA, L.; SUCIU, N. A.; TREVISAN, M. 2018. Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as fertilizer. Chem. Biolog. Technolog. Agricult. 5, 1-6. <https://doi.org/10.1186/s40538-018-0122-3>.

LEE, S., PARDUE, J. H., MOE, W. M., KIM, D. J., 2009. Effect of sorption and desorption-resistance on biodegradation of chlorobenzene in two wetland soils. J. Hazard. Mater., 161, 492-498. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.129>

MELO, I. S., 2008. Importância da rizosfera na biodegradação de xenobióticos. In: MELO, I. S., AZEVEDO, J. L. (2ª Ed.). Microbiologia Ambiental, Embrapa Meio Ambiente. Jaguariúna, pp. 589-608. <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/15285/microbiologia-ambiental> (acessado em 01 de julho de 2020).

NASCIMENTO, A. L., SAMPAIO, R. A., FERNANDES, L. A., ZUBA JUNIO, G. R., CARNEIRO, J. P., RODRIGUES, M. N., ALBUQUERQUE, H. C., 2013. Yield and nutrition of sunflower fertilized with sewage sludge stabilized by different processes. Revista Ceres, 60, 683-689. <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-737X2013000500012>.

OLIVEIRA, E. S. A., CARDOSO, P. H. S., SOUSA, I. P., ALVARENGA, A. C., RODRIGUES, M. N., SAMPAIO, R. A. 2018. Copper and zinc fractionation in biosolid cultivated with *Pennisetum purpureum* in diferente periods. Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb. 22, 3-9. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v22n1p3-9>.

PARAIBA, L.C., SAITO, M. L., 2005. Distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em lodos de esgoto. Pesq. Agropec. Bras. 40, 853-860. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2005000900003>.

PINHO, G. P., SILVÉRIO, F. O., EVANGELISTA, G. F., MESQUITA, L. V., BARBOSA, E. S., 2014. Determination of chlorobenzenes in sewage sludge by solid-liquid extraction with purification at low temperature and gas chromatography mass spectrometry. J. Braz. Chem. Soc. 25, 1292-1301. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140109>.

QUÉNO, L. R. M., 2009. Viabilidade economica da produção de biomassa de eucalipto e de capim elefante para energia. 64 p. Dissertação (Mestrado/Ciências Florestais) - Universidade de Brasília, 2009. <https://repositorio.unb.br/handle/10482/7547> (acessado em 05 de julho de 2020).

QUESADA, D. M., BODDEY, R. M., REIS, V. M., URQUIAGA, S., 2004. Parâmetros qualitativos de genótipos de capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) estudados para a produção de energia através da biomassa. Circular técnica, 8. Embrapa Agrobiologia, Seropédica. ISSN 1519-7328. embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/627821/parametros-qualitativos-de-genotipos-de-capim-elefante-pennisetum-purpureum-schum-estudados-para-a-producao-de-energia-atraves-da-biomassa (acessado em 18 de junho 2020).

SATO, K., LEE, S.-B., 1996. Effect of glycine, glutamate and glucose on proliferation of PCP (pentachlorophenol)-degrading microorganisms in soil. *Soil Sci. Plant Nutr.* 42, 905-910. <https://doi.org/10.1080/00380768.1996.10416637>.

XING, B., PIGNATELLO, J. J., 1998. Competitive Sorption between 1,3-Dichlorobenzene or 2,4-Dichlorophenol and Natural Aromatic Acids in Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 32, 614-619. <https://doi.org/10.1021/es9704646>.

ZHOU, Y., TIGANE, T., LI, X., TRUU, M., TRUU, J., MANDER, U., 2013. Hexachlorobenzene dechlorination in constructed wetland mesocosms. *Wat. Resear.* 47, 102-110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.030>.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A principal limitação do uso do lodo de esgoto na agricultura é a presença de contaminantes orgânicos tóxicos, como os clorobenzenos, que podem gerar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Neste trabalho, foram utilizados três processos, a fitorremediação, a compostagem em pilhas estáticas aeradas e a compostagem em pilhas revolvidas, para a remoção desses contaminantes e viabilização do uso do lodo de esgoto na agricultura. Além disso, esta pesquisa contribuiu com informações sobre o potencial de cultivo do *Pennisetum purpureum* em lodo de esgoto e o tempo de aeração para a adequada decomposição dessas substâncias, bem como a potencialidade da compostagem, em pilhas revolvidas, para maximizar o processo de biodegradação. Tais informações podem ser usadas, para a otimização desses processos, em futuras pesquisas sobre a biorremediação de lodo de esgoto e, para a aplicação em grande escala por empresas de reciclagem do lodo de esgoto, além de nortear legislações ambientais. Estudos futuros com a inoculação de microrganismos no processo de compostagem em pilhas estáticas aeradas, antes da realização do processo de fitorremediação, podem intensificar a degradação de clorobenzenos, bem como a mineralização do lodo de esgoto, disponibilizando nutrientes para favorecer o desenvolvimento da planta e, conseqüentemente, aumentar a produção de biomassa para o processo de compostagem. Desse modo, com ou sem o plantio em lodo de esgoto, mas com injeção de ar e compostagem, tem-se um lodo de esgoto com baixos teores de clorobenzenos, possibilitando um uso mais seguro na agricultura.