

### **3. INTRODUÇÃO**

O tratamento de áreas contaminadas (área ainda recente de pesquisas) tem se expandido devido à necessidade de prevenir novas tragédias, como a ocorrida em Love Canal. Por ser uma área multidisciplinar, a compreensão dos princípios de funcionamento e a avaliação da eficiência dos métodos de tratamento de áreas contaminadas por vezes se torna difícil. Desta forma, serão detalhados os tópicos considerados importantes para compreender a situação atual da remediação de solos contaminados por derivados de petróleo e também para a análise dos resultados obtidos neste trabalho.

#### **3.1. O Solo**

O solo é um sistema complexo composto por constituintes orgânicos e minerais, habitado por diversos microorganismos que catalisam várias reações importantes. A matéria orgânica no solo inclui plantas em decomposição e compostos húmicos que foram sintetizados pela ação de microorganismos sobre os resíduos vegetais. Os constituintes minerais incluem partículas de rochas em decomposição, argilominerais e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio. As substâncias minerais e húmicas estão intimamente ligadas, formando um complexo de adsorção coloidal essencial ao crescimento das plantas, com os materiais húmicos favorecendo a retenção de umidade. Sem o solo e a fauna microbiana que o habita, as plantas não crescem e não há reciclagem dos nutrientes (ALLOWAY, AYRES, 1997).

Os solos superficiais, por receberem plantas em decomposição, têm maior teor de matéria orgânica e abrigam maiores variedade e concentração de microorganismos do que os solos mais profundos. Dentre os organismos endógenos (naturais) presentes no solo, os fungos e bactérias são os principais

---

---

responsáveis pela decomposição dos restos de animais e plantas, ou dos contaminantes orgânicos (ANDREWS *et al.*, 1996).

Se por um lado o complexo coloidal do solo é necessário para a manutenção de sua fertilidade, por outro lado ele dificulta a remoção de poluentes, já que o solo retém eficientemente substâncias orgânicas, e inorgânicas por diversos mecanismos desde a adsorção física até a formação de ligações químicas relativamente fortes (CADENA, CAZARES, 1996; DELLE SITE, 2001).

Dada sua complexidade, os solos apresentam grande variedade de composição química e mineralógica, e conseqüentemente de consórcios microbianos, de tal forma que, a aplicação direta de resultados de literatura de uma região do planeta para outra nem sempre é possível (KOOKANA, R. S.; BASKARAN, S.; NAIDU, 1998).

Além da variação de composição, a heterogeneidade física dos solos e das suas propriedades de transporte dificulta o modelamento acurado do destino e da taxa de decomposição de contaminantes no solo (SPARKS, 2001; KHACHIKIAN, HARMON, 2000).

### **3.2. Contaminação do solo.**

De acordo com a definição da Cetesb, contaminação é a introdução no meio ambiente de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou outros elementos, em concentrações que possam afetar a saúde humana; sendo considerada um tipo particular de poluição (CETESB, GTZ, 2001). Esta definição implica que a contaminação é introduzida por ação antropogênica no meio ambiente. Assim, para substâncias e elementos que ocorrem na Natureza, como os metais, é importante definir qual a concentração natural do ambiente (SALOMÃO, *et al.*, 2003).

---

---

Por outro lado, o *risco* que um poluente causa pode ser considerado o *produto da periculosidade do poluente pela exposição que o ecossistema sofre a este poluente* (TUNDO *et al.*, 2000). Assim, um produto pouco tóxico, mas que contamina vários nichos ecológicos pode oferecer um risco maior do que produtos mais tóxicos, mas de contaminação restrita.

Entre os contaminantes inorgânicos, chumbo e cádmio estão entre os de maior preocupação, dada sua periculosidade e frequência em resíduos tóxicos. Os valores máximos permitidos para potabilidade da água são 0,01 e 0,005 mg/L, para chumbo e cádmio, respectivamente (BRASIL, MS, 2004).

As principais fontes de contaminação de chumbo são os compostos antidetonantes longamente usados nos combustíveis veiculares e o descarte irregular de baterias automotivas. As fontes de cádmio são os pigmentos e baterias de celulares.

O destino de um poluente depende de fatores do solo (umidade, tipo de argilomineral, área específica, capacidade de troca de cátions, pH, potencial redox, temperatura, porosidade, permeabilidade) e também de características intrínsecas dos poluentes.

Desta forma, para os contaminantes inorgânicos é o tipo de metal e forma em que ele se encontra (metálica ou iônica e contra - íon presente) que definem seu comportamento no solo. Assim a simples presença de um metal no solo não é indicador de poluição (FOTOVAT, NAIDU, 1998; RAMALHO *et al.*, 2000). Esta é uma das razões pela qual o termo "Metais Pesados" é uma forma pouco precisa de se referir a este tipo de contaminação (DUFFUS, 2002).

Assim metais descartados no solo podem: a) ficar inertes e adsorvidos, não representando risco à população; b) ser assimilados por plantas, quando podem vir a ser ingeridos com os alimentos; ou c) ser lixiviados, atingindo lençóis freáticos e mananciais. Uma vez ingeridos, os metais normalmente se

---

---

acumulam nos organismos; vindo a causar problemas ao longo do tempo, principalmente no cérebro e rins (HU, 2002).

Para os poluentes orgânicos líquidos, a propriedade que mais afeta seu transporte através do solo é a densidade. Compostos leves, isto é, menos densos que a água tendem a permanecer no solo e quando atingem os lençóis freáticos ficam sobrenadantes, sendo transportados para longas distâncias da fonte de contaminação. Já os compostos mais densos que a água tendem se concentrar no leito do lençol freático, sendo uma fonte de contaminação por longos períodos. Desta forma os compostos orgânicos tendem a ser classificados por sua densidade em fases livres não aquosas leves e densas (“LNAPL” e “DNAPL”, respectivamente, a partir da terminologia em inglês).

Entretanto, outras propriedades, como a solubilidade em água, hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade, também interferem.

Considerando todas as propriedades e também o risco ao meio ambiente, os poluentes orgânicos podem ser mais rigorosamente classificados em compostos organoclorados (ou compostos halogenados), compostos nitrogenados e hidrocarbonetos.

Os organoclorados, caso das bifenilas policloradas, PCBs, são “DNAPL” e derivam, em especial, dos solventes de processos industriais e dos agrotóxicos.

Os compostos nitrogenados derivam principalmente de explosivos, o que torna a sua contaminação restrita ao solo das proximidades de fábricas destes materiais ou locais que sofreram conflitos armados. Podem ser líquidos, ou sólidos e densos ou leves.

Os hidrocarbonetos têm as mais diversas origens, desde derivados de petróleo até minas de carvão, onde ocorrem na forma de hidrocarbonetos

---

---

aromáticos policíclicos, PAHs (GDCh, 1989; KOCH, WAGNER, 1991). São tipicamente “LNAPL”, o que favorece ainda mais sua dispersão. No caso dos derivados de petróleo, a contaminação do solo pode ocorrer durante a extração, transporte e estocagem do petróleo e seus derivados, incluindo o vazamento dos tanques de estocagem nos postos distribuidores, onde o problema é gravíssimo, dado o grande número de postos de combustíveis localizados em centros urbanos, como São Paulo, e à falta de controle rigoroso das condições dos tanques de estocagem <sup>5</sup>.

Os combustíveis derivados de petróleo são misturas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. No caso específico do Brasil, deve-se considerar também a existência de cerca de 20% de etanol na gasolina, o que pode agravar a contaminação do lençol freático devido ao efeito de cossolvência (CORDAZZO, 2000; CORSEUIL, SCHNEIDER, ROSÁRIO, 2001). Ao vazarem dos tanques enterrados em postos distribuidores, os combustíveis podem soltar vapores, ou formar um bolsão no solo ou aquífero, contaminando-os e inviabilizando seu uso até a eliminação do contaminante (BEDDING, MCINTYRE, LESTER, 1983).

Dentre os derivados de petróleo presentes nos combustíveis, os aromáticos, e em especial o benzeno, oferecem maior risco devido a sua persistência e toxicidade (SOLANO-SERENA *et al.*, 2000). Nos Estados Unidos o teor de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) pode chegar a 50% da gasolina, com o benzeno sendo até 2% em massa (WATTS *et al.*, 2000).

O benzeno está classificado como “cancerígeno humano confirmado” junto à Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, “US-EPA”, e à Agência Internacional para Pesquisas sobre Câncer, “IARC”. O Benzeno atua principalmente sobre o sistema nervoso central e sobre o sistema hematopoético, causando vários tipos de leucemia. Estima-se que 100 ppb de

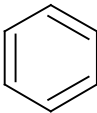
---

<sup>5</sup> [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/relacao\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp), acessada em maio 2006.

---

benzeno na água potável aumentem o risco de desenvolver câncer na população exposta (WIGINGTON, HARRIS, 2005). De acordo com a NBR 10004, o benzeno está classificado como “resíduo perigoso de fontes não específicas” por ser “tóxico e inflamável” (ABNT, 1987). As propriedades físico-químicas do benzeno se encontram na Tabela 1:

**Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do benzeno<sup>a</sup>**

Propriedade	valor
Número CAS	71-43-2
Número UN	1114
Fórmula molecular	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Estrutura	
Massa molar	78,1 g/mol
Ponto de ebulição	80,1 °C
Ponto de fusão	5,5°C
Ponto de fulgor (copo fechado)	-11,1°C
Densidade (a 20°C)	0,88 g/mL
Solubilidade em água	Ligeiramente solúvel (1,8 g/L a 25°C)
Pressão de vapor (a 25°C)	0,13 atm
Limite de potabilidade <sup>b</sup>	5µg/L

fontes: a) bases de dados on-line: <http://www.atsdr.cdc.gov/MHMI/mmg3.html>; <http://www.nist.gov/srd/> ; b) Valor máximo permitido, Ministério da Saúde, Brasil; Portaria N.º 518, de 25 de Março de 2004.

Além de interagirem com o solo, os compostos orgânicos reagem entre si ou com outras substâncias presentes no solo, formando novas substâncias, que podem também ser poluentes (LANGWALDT, PUHAKKA, 2000).

---

### **3.3. Etapas da escolha de um método de descontaminação**

Dada a complexidade do problema, não há um método "universal" de descontaminação de solo e a escolha de um método depende: da natureza do contaminante; do seu risco ambiental e se há interesse em recuperá-lo para reuso ou não; das características do solo; de fatores econômicos e legais e da disponibilidade de tempo. Particularmente complicados são os casos onde ocorrem contaminações simultâneas de contaminantes orgânicos e inorgânicos, por ex. os lixões, já que cada contaminante normalmente necessita de tratamento diferenciado (LIU *et al.*, 2004).

O uso final pretendido para o solo também influi no método escolhido para descontaminação. Assim pode-se "recuperar" ou "remediar" o solo. Na *recuperação* se pretende adequar o nível de tratamento do solo ao seu uso posterior, enquanto na *remediação* deve-se atingir valores abaixo dos limites detectáveis pelos melhores métodos analíticos disponíveis. Esta distinção se faz, pois cada vez mais, por razões econômicas, os valores de 'limpeza' de solo a serem atingidos são baseados no uso posterior e não nos valores de solo totalmente sem contaminação (CETESB, GTZ, 2001).

Ainda deve ser considerada a localização deste resíduo, isto é, se o terreno pode ser escavado ou não, se há habitações próximas ou outras construções que impeçam a remoção do solo contaminado, pois os métodos podem ser aplicados *in-situ*, isto é, sem remoção do solo; ou *ex-situ*, onde o solo é removido.

No tratamento *in-situ* um fluido para descontaminação (ou outros insumos necessários) é injetado sob pressão em pontos no perímetro da área a ser descontaminada. Após algum tempo, suficiente para a penetração do fluido no solo, o mesmo, contendo o poluente, é retirado por bombeamento, na parte central da área, como mostra a Figura 1.

---

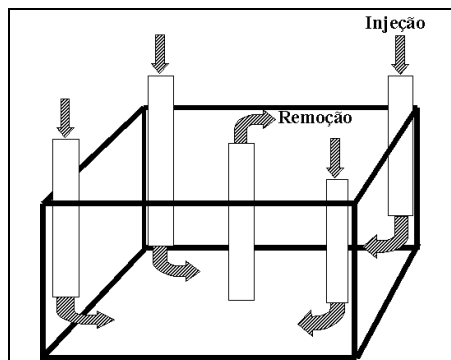


Figura 1. Esquema *in-situ* de descontaminação de solo. O fluido de descontaminação é injetado nos pontos periféricos do sítio, e retirado num ponto central

Este procedimento segue o princípio da recuperação terciária de petróleo (KNOX, SABATINI, CANTER, 1993), e funciona bem para locais de características geológicas favoráveis, ou seja, locais que possuam solos arenosos e permeáveis, os quais permitem trabalhar com pressões baixas de injeção.

No método *ex-situ*, o solo contaminado é removido, descontaminado, e então re-depositado. Para os tratamentos *ex-situ*, pode-se ainda aplicá-los “on-site”, quando o tratamento é feito dentro da área de trabalho de onde foi retirado; ou “off-site”; quando o solo é transportado até uma planta de tratamento. Devido à remoção do solo, os aspectos geológicos e a possibilidade da contaminação da água subterrânea não precisam ser considerados.

Cada aplicação tem vantagens e desvantagens: os métodos *in-situ* requerem um bom controle das condições geológicas para impedir a migração do poluente para outros locais. Já os métodos *ex-situ*, são mais agressivos à paisagem, que deve ser restaurada após o tratamento. De forma geral, se considerarmos as alterações na paisagem, custos de escavação, transporte e possibilidade de espalhar o contaminante, a preferência deve ser por métodos *in-situ*, depois por *ex-situ* “on-site” e finalmente *ex-situ* “off-site” (HAMBY, 1996; TUNDO *et al.*, 2000; CORTESI, KASAMAS, LEWIS, 2001).



---

A escolha do processo de descontaminação do solo deve ainda considerar os aspectos de ordem prática: disponibilidade do método na região, incluindo-se mão de obra especializada; custos do processo; tempo disponível para o tratamento; tipo ou necessidade de tratamento dos resíduos gerados pelo processo de descontaminação; necessidade de recomposição da paisagem, além de preferência ou limitação legal quanto ao uso de algum método (BECK, 1996).

### ***3.4. Classificação dos métodos de tratamento de solos contaminados***

Historicamente, o ponto de partida dos estudos sobre descontaminação de solo foi a proximidade de lençóis freáticos ou a possibilidade das águas de chuva lixiviarem o solo e assim espalharem a contaminação, como ocorreu em *Love Canal*. Assim, os métodos de descontaminação de solos são muitas vezes derivados, ou complementares de métodos de descontaminação de águas subterrâneas (KHAN, HUSAIN, HEJAZI, 2004).

A literatura não apresenta até o momento uma convenção para a classificação dos métodos de tratamento de solo, variando de autor para autor. Por exemplo, os métodos podem ser classificados em:

- Físico - químicos, biológicos, estabilização e solidificação, métodos térmicos, disposição (LAGREGA, BUCKINGHAM, EVANS, 2001); ou
- Escavação e contenção, sistemas de engenharia, reabilitação do sítio, e tratamentos de destruição do contaminante (CLARINET, 2002).

Na ausência de uma classificação formal, *neste trabalho os métodos foram classificados quanto ao tipo de destinação que dão ao contaminante e ao*

---

---

*próprio solo*. Esta classificação facilita a decisão entre métodos, pois indica se haverá necessidade de pós-tratamento de fluidos ou controle do sítio após o término do tratamento.

Desta forma os métodos foram classificados em: contenção; imobilização; separação para posterior tratamento; e destruição/ degradação. A contenção não é exatamente um método de tratamento, mas deve ser a primeira etapa de todo tratamento, pois visa impedir que a contaminação atinja áreas maiores de solo ou se espalhe para outros pontos do ecossistema.

Quanto aos métodos de tratamento, propriamente ditos, os métodos de imobilização tendem a atender ao conceito de “recuperação” do solo, pois impedem que o poluente continue lixiviando para o meio e assim diminuem o risco de contaminação, mas o poluente permanece estocado, sua estabilidade em função do tempo dependendo do método empregado e das condições ambientais.

Os métodos de separação são interessantes por, em princípio, permitirem a recuperação do contaminante para reuso, e também para o tratamento de grandes volumes de solo contaminado, mas sempre implicam em um pós-tratamento do contaminante isolado.

Finalmente têm-se os métodos de degradação, os quais são os únicos que efetivamente eliminam o poluente, porém nem sempre podem ser aplicados por questões tecnológicas ou práticas.

### **3.5. Principais métodos de descontaminação**

Dada a grande variedade de métodos de descontaminação de solos que existe atualmente, a revisão bibliográfica foi feita com o objetivo principal de situar a tese dentro do panorama dos métodos de descontaminação. Esta revisão não pretende esgotar o assunto e sim, conhecer os princípios, formas

---

---

de aplicação, vantagens e desvantagens dos métodos mais citados na literatura.

### **3.5.1. Métodos de Contenção**

Também chamados de sistemas de controle passivo de contaminação, estes métodos se concentram em controlar as rotas hidrológicas de migração dos contaminantes. Devido às incertezas associadas com o projeto (construção e estabilidade em longo prazo) os métodos de contenção normalmente são usados em conjunto com a remoção da fonte de poluição e outros controles do processo (BECK, 1996).

Para impedir que as águas superficiais invadam áreas contaminadas e possam transportar os poluentes para fora do local original de contaminação são empregados: desvio das águas, recobrimento da área contaminada e controles de sedimentação (KNOX, SABATINI, CANTER, 1993).

#### *3.5.1.1. Barreiras*

Para conter os contaminantes no solo são comumente usadas barreiras. As barreiras são sistemas subterrâneos construídos no caminho de um fluxo de água contaminada ou de uma pluma de contaminante líquido para evitar a migração. Elas são usadas no tratamento de solos e da água subterrânea. Podem ser comuns (passivas) ou permeáveis (reativas). Foram desenvolvidas a partir das aplicações convencionais de engenharia, tais como: retirada de água de escavações e controle de águas subterrâneas embaixo e através de represas (DAY, HANNESIN, MARSDEN; 1999).

As barreiras comuns são impermeáveis e impedem que o poluente se espalhe para outras áreas, isolando a área contaminada. Desta forma a aplicação de uma barreira comum vertical ao redor do local contaminado reduz a taxa de migração da contaminação, especialmente em aquíferos anisotrópicos e formações com uma condutividade hidráulica horizontal muito maior que a vertical.

---

---

Sistemas de barreiras comuns também podem ser usados em conjunto com sistemas de bombeamento e tratamento do lençol freático, comumente chamados de “pump-and-treat”, para reduzir a necessidade de bombeamento. Nestes sistemas, depois que os níveis de contaminação atingem valores aceitáveis, a barreira é deixada no local para reduzir a taxa de migração de qualquer contaminante residual.

No caso de radionucleotídeos de baixo tempo de meia vida, como o  $^{137}\text{Cs}$  com 30,2 anos, o uso de barreiras impermeáveis de bentonita pode servir para reter o material até que este deixe de ser radioativo, ou pelo menos diminuir sua disponibilidade no meio ambiente; ou em caso de necessidade de barreiras porosas, pode-se usar a illita ou bentonita potássica na forma de aglomerados (KRUMHANSL, BRADY, ANDERSON, 2001).

As barreiras permeáveis, normalmente conhecidas por Barreiras Reativas Permeáveis (BRP), funcionam como filtros que retêm os poluentes e deixam passar o fluxo de água subterrânea. Na construção de aterros sanitários, as barreiras reativas são usadas para impedir a lixiviação dos poluentes. Esta tecnologia está bastante disseminada na América do Norte e apresenta resultados considerados satisfatórios pelas entidades ambientais.

A retenção dos contaminantes pode ser feita de várias formas. Normalmente, à medida que a água subterrânea passa através da barreira reativa movida por gradiente hidráulico natural, os contaminantes são removidos da água por processos físicos, químicos ou microbiológicos, que dependem do tipo de contaminante e do tipo de material da barreira reativa. Os processos incluem precipitação, sorção, oxidação/redução, fixação e degradação.

Mesmo as barreiras reativas são consideradas uma forma passiva de tratamento, pois após sua instalação necessitam apenas de monitoramento, sem implicar em outras operações unitárias.

---

---

Esta forma passiva de tratamento de poluentes tem custo reduzido devido à instalação semi - permanente, baixo consumo de energia e limpeza apenas da área necessária, diminuindo os volumes de solos a serem tratados. Além disso, permite o uso da localidade logo após a instalação da barreira.

Atualmente a pesquisa se desenvolve em: a) materiais para a construção de barreiras que sejam reativos para os diversos poluentes; e b) formas de instalação para locais mais profundos ou de difícil acesso a um custo razoável.

O material mais usado em barreiras reativas é o ferro metálico granulado (AMOS, YOUNGER, 2003). O Ferro granulado é efetivo para promover a degradação de contaminantes orgânicos halogenados, como o tricloroetileno (GABER, *et al.*, 2002; GUSMÃO *et al.*, 2004).

A ação remediadora do Ferro metálico se dá por um mecanismo ainda não muito bem esclarecido, mas as hipóteses apontam para uma ação em três etapas. Inicialmente, contaminantes orgânicos e inorgânicos sensíveis à oxirredução são reduzidos ao oxidar o Ferro. Assim, por exemplo o íon solúvel  $\text{Cr}^{+6}$  é reduzido para  $\text{Cr}^{+3}$  insolúvel, que precipita, ficando imobilizado. Na seqüência e dependendo da umidade, do potencial redox e dos íons presentes no meio, o Ferro oxidado pode formar vários óxidos e hidróxidos com alta área superficial e alta afinidade. Estes compostos de Ferro são capazes de adsorver fortemente ânions solúveis como  $\text{AsO}_4^{-3}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2}$  e  $\text{PO}_4^{-3}$  e também moléculas orgânicas como pesticidas e ácidos húmicos e fúlvicos (MASSCHELEYN, DELAUNE, PATRICK Jr., 1991).

Com o tempo, os íons adsorvidos podem ser incorporados à estrutura do cristal de Ferro. Finalmente, os compostos de Ferro formados servem como superfície de coordenação tornando as substâncias biodegradáveis mais acessíveis para a ação das bactérias, as quais também se fixam no cristal formado (STIPP, *et al.*, 2002; WILKIN, FORD, PAUL, 2005).

---

---

Outro material usado é o carvão ativado granulado. O carvão atua como absorvente dos hidrocarbonetos e dos demais compostos orgânicos presentes. Tem a desvantagem de ter baixa resistência mecânica e ser menos denso do que a água; o que pode causar problemas para a construção da barreira (USDE, 1998).

### **3.5.2. Métodos de Imobilização**

Estes métodos são baseados na fixação do contaminante no solo, resolvendo o problema de lixiviação dos poluentes para o lençol freático. São de baixo custo e apropriados para o tratamento de grandes volumes de solo contaminado, normalmente usados quando a remoção e destruição do poluente são impraticáveis, quer pelos custos, quer por limitação técnica.

Os métodos de imobilização geralmente são aplicados *in-situ*, mas alguns podem ser usados para deposição de materiais *ex-situ* “off-site” em aterros. Entretanto é importante ter em mente que os métodos de imobilização não eliminam o contaminante, apenas o deixam inerte, recuperando o uso do solo para usos específicos. Após algum tempo pode ocorrer do poluente imobilizado voltar a lixiviar do local.

Outro ponto importante é que durante a aplicação dos métodos de imobilização é comum ocorrerem emissões, as quais devem ser coletadas e tratadas (US-EPA, 1997).

#### *3.5.2.1. Cobertura ('Capping')*

O método de cobertura (“capping”) é semelhante ao aterro, porém é executado no entorno da área contaminada, e não pela remoção do material contaminado para o local do aterro. Este método tem expectativa de integridade da contenção por cinco anos (SMITH, HAYWARD, 1993).

#### *3.5.2.2. Vitrificação in-situ:*

Neste processo o solo contaminado é fundido no próprio local, formando uma fase vítrea não perigosa, através da passagem de uma corrente elétrica

---

---

entre eletrodos fixados no solo e que o aquecem até 2000°C. Este processo: garante a destruição do material orgânico e a contenção de metais e materiais radioativos ao mesmo tempo. Ainda, reduz a toxicidade e o volume de material contaminado; gera um resíduo relativamente inócuo e pode ser aplicado em ambientes com alta umidade.

O processo foi aplicado em várias áreas impactadas prioritárias dos Estados Unidos (*Superfunds*) com uma redução do volume da matriz de solo variando entre 20 e 40%. Sua desvantagem é o alto custo e a forte emissão de gases durante a aplicação (PARNELL *et al.*, 2001).

### 3.5.2.3. Estabilização/ solidificação

Estabilização e solidificação têm sido amplamente empregadas no gerenciamento de resíduos perigosos, e normalmente são aplicadas em conjunto para o tratamento de resíduos industriais antes de sua disposição segura em aterros, e no tratamento de áreas onde grandes quantidades de solo foram contaminadas. Tipicamente a aplicação é feita *in-situ*, através da mistura mecânica ou da injeção dos agentes estabilizantes na área contaminada (LAGREGA, BUCKINGHAM, EVANS, 2001).

A estabilização deve ser vista como um método de tratamento que reduz o movimento dos contaminantes no meio ambiente para um valor lento geologicamente aceitável e pode ser considerado um método mais permanente do que os métodos de contenção. O potencial para perda de contaminante de uma massa estabilizada é normalmente determinado por testes de lixiviação.

O amplo uso da estabilização de inorgânicos deriva da falta de melhores alternativas (metais não biodegradam, nem mudam sua estrutura atômica quando incinerados), e da disponibilidade de mecanismos físico-químicos compreendidos, como a precipitação e a adsorção. Desta forma, os metais, como cádmio e chumbo, tendem a ser estabilizados sob formas que imitam a natureza. Por exemplo, áreas com minérios de fosfato de zinco, fornecem zinco para os processos metalúrgicos, logo estabilizar zinco através de sua precipitação como fosfatos é um método ótimo do ponto de vista ambiental.

---

Para a disposição em aterros, os líquidos e lamas devem ser estabilizados através de ligação química ou física com os agentes de estabilização para impedir sua lixiviação ou expulsão por tensões de consolidação.

A estabilização também é usada para a remediação de áreas contaminadas, para (1) melhorar as características físicas e de manuseio, (2) diminuir a taxa de migração dos contaminantes por reduzir a área superficial através da qual pode ocorrer transferência de poluentes e limitar a solubilidade dos poluentes, e (3) reduzir a toxicidade de certos contaminantes.

Em contraste, a solidificação é descrita como o processo no qual o resíduo é consolidado em uma massa solidificada pela adição de material solidificante. Frequentemente resíduos não perigosos são estruturalmente instáveis, antiestéticos e sua condição evita outros usos para a área onde se localizam, apesar de não oferecerem riscos à saúde pública. Assim, o principal objetivo da solidificação é a melhora da integridade estrutural do material. Para estes projetos de solidificação, a eficiência do processo pode ser avaliada pela medida da resistência mecânica do material após a solidificação.

A estabilização e a solidificação podem ser feitas através de encapsulamento, absorção ou precipitação.

No encapsulamento, os constituintes do resíduo perigoso são fisicamente aprisionados em uma matriz estrutural, ou seja, no material estabilizante. Em geral, são usadas resinas a base de polibutadieno ou polietileno, que apresentam grande resistência à corrosão, durabilidade e impermeabilidade. Entretanto, ainda não existe um histórico da sua integridade em função do tempo. Outros materiais encapsulantes usados em lodos inorgânicos são cal, cimento Portland e agentes quelantes (GRAMER, RAYMOND, 2004).

Já o tratamento por absorção é a adição de material sólido absorvente para absorver os líquidos livres, aumentando a manuseabilidade do resíduo,

---



---

isto é, solidificando o resíduo. Os absorventes mais comuns são: solo; cinzas volantes; poeira de forno cimenteiro; poeira de forno de soda e argilominerais, como bentonita, vermiculita e zeólita.

Outros processos de estabilização precipitam os contaminantes, gerando uma forma mais estável de estabilização dos constituintes do resíduo. Precipitados como hidróxidos, sulfetos, carbonatos, silicatos e fosfatos são então combinados com a massa estabilizada como parte do material estrutural. Este fenômeno é aplicável à estabilização de resíduos inorgânicos, como lodos de hidróxidos metálicos. Por exemplo, os carbonatos metálicos são tipicamente menos solúveis do que os hidróxidos. Com pH alto os hidróxidos são convertidos em carbonatos por reação com o ácido carbônico.

### **3.5.3. Métodos de separação**

Os métodos de separação são os que apresentam maior variedade, já que tendem a ser mais específicos. O objetivo principal é reduzir os volumes de solo a serem tratados em métodos posteriores e concentrar os poluentes de forma a tornar viável a aplicação de outros métodos de remediação.

A forma mais simples é a separação física dos lotes de solo contaminado dos lotes não contaminados, o que pode ser feito a partir de qualquer propriedade física que seja facilmente determinada, como cor, estado físico ou níveis de radiação (BRAMLITT, 1990; DEMOUGEOT-RENARD, FOUQUET, 2004).

A seguir são descritos outros métodos de separação.

#### *3.5.3.1. Métodos de Tratamento de águas superficiais e subterrâneas.*

Freqüentemente as águas subterrâneas e superficiais de uma área impactada devem ser tratadas em conjunto com o solo, assim é necessário conhecer alguns métodos de tratamento de águas.

#### ***Bombeamento e tratamento***

---

O método mais conhecido é o bombeamento e tratamento (“pump - and - treat”), onde a água subterrânea é bombeada para um reator, tratada e reinjetada no solo. O tipo de tratamento a que a água é submetida no reator varia em função do poluente.

Os compostos orgânicos podem ser biodegradados por microorganismos ou submetidos à irradiação para quebrar as suas moléculas, formando radicais livres. Como o processo de biodegradação normalmente necessita do aquecimento da água, ele se torna mais caro, razão que viabiliza o uso da irradiação (WILSON, CLARKE, 1994; ROSOCHA, SECKER, SMITH, 1994).

No caso dos metais, como mercúrio, pode-se efetuar a extração por meio de eletrodeposição, precipitação ou ainda emulsões, para posterior deposição do metal em aterros, ou encapsulamento. Pode-se ainda passar a água em resina de troca iônica, que permite a retirada dos metais nocivos (LARSON, 1994).

### ***Air sparging***

No caso do tratamento *in-situ* de águas superficiais ou subterrâneas normalmente se usa a método de *air sparging*. Neste processo ar é injetado abaixo da linha d’água, sobe e forma um fluxo de água que vai gradativamente absorvendo oxigênio causando a volatilização dos contaminantes. O oxigênio também facilita a biodegradação de compostos orgânicos.

Este método é bastante eficiente para contaminantes voláteis orgânicos (VOCs) e para amônia, chegando a 90% de remoção de poluentes. Esta remoção pode ser aumentada pela injeção de ar quente. Mesmo favorecendo a biodegradação, *air sparging* é um método baseado na transferência do contaminante da fase aquosa para a fase gasosa, a qual deverá depois ser tratada (MILLER, 1996).

### ***Separação por ar (Air Stripping)***

---

---

Outro processo usado é a separação por ar (“Air Stripping”, AS) onde o ar passa ativamente através da água, aumentando a transferência de massa por volatilização da fase líquida (água) na fase vapor (ar). AS é um método de baixo custo para a remoção de compostos orgânicos voláteis (“VOCs”) de águas contaminadas, e o processo é um dos mais usados para remediar água subterrânea contaminada por “VOCs”, sendo mais efetivo para baixas concentrações (< 200 mg/L).

AS pode ser feito usando-se bacias ou torres de separação. As bacias de aeração consistem de aeração difusa ou aeração mecânica; já as torres de separação são torres empacotadas, torres com pratos e sistemas de atomização.

Sistemas de AS geralmente são limitados a concentrações de “VOCs” de algumas centenas de mg/L e se projetada corretamente, a torre de separação pode atingir eficiências maiores que 99,9%, porém, compostos não voláteis não são removidos.

Ainda que muito empregado, o AS tem como limitações: a) transferência do contaminante da água para o ar. Assim, em muitos casos, as emissões gasosas também têm que ser tratadas; b) eficiente apenas para poluentes voláteis e semivoláteis; c) as torres de AS tendem a sujar devido à oxidação, ao crescimento de algas e outros microorganismos e ao material particulado na água, gerando a necessidade de limpeza periódica da torre ou o pré-tratamento da água.

### ***Separação por vapor***

A separação por vapor é usada para a remoção de compostos voláteis e semivoláteis da água subterrânea e de águas servíveis, tais como: gás sulfídrico, amônia e compostos orgânicos miscíveis; podendo reduzir a

---

---

concentração de compostos voláteis (“VOCs”) para valores abaixo dos limites de detecção.

Tanto 'separação por ar' quanto 'separação por vapor' têm por princípio a transferência de compostos orgânicos da fase líquida para a fase gasosa. Entretanto as diferenças funcionais entre os dois métodos são:

- Vapor, em lugar de ar, é usado como o fluido de separação.
- O vapor é infinitamente solúvel na fase líquida (água).
- Os separadores a vapor operam em temperaturas muito mais altas.
- Os compostos orgânicos presentes na água podem ser recuperados como uma fase líquida separada, com simples variação da temperatura ou pressão.

O processo utiliza uma torre de separação de contra corrente, onde o vapor entra pela parte inferior. Ao sair na parte superior da coluna, o vapor contaminado passa por um condensador que condensa água, que então se separa da fase orgânica. A água pode ser reciclada no processo.

#### 3.5.3.2. *Separação por fluidos super-críticos*

Para a extração de compostos orgânicos como PAHs e PCBs de águas e solo pode-se também usar fluidos super-críticos, tais como: gás carbônico, propano, butano, ou mesmo etanol. Devem ser aplicadas pressão e temperaturas moderadas para o fluido atingir estado super-crítico, razão pela qual este método só pode ser aplicado *ex-situ* (BUS *et al.*, 2001; WELLIG, LIEBALL, VON ROHR, 2005; SHIMIZU *et al.*, 2005).

Um fluido super-crítico (SCF) é um fluido monofásico, que tem propriedades entre aquelas dos líquidos e dos gases (isto é, densidade próxima a dos líquidos e difusividade e viscosidade próximas as dos gases). Como resultado destas propriedades, os compostos orgânicos são altamente

---

---

solúveis em SCFs e podem facilmente se transferir dos seus meios originais para o SCF. Por exemplo, o benzeno é totalmente miscível em água supercrítica e em condições ambientes tem solubilidade de 1800mg/L de água.

No processo de extração por SCF, o resíduo contaminado é introduzido em um reator de extração, no qual o fluido de extração, pressurizado e aquecido ao ponto crítico por um compressor, é adicionado constantemente. Os contaminantes no resíduo se dissolvem no SCF. Então o SCF é extraído, passando através de uma válvula redutora de pressão. A expansão do SCF diminui a solubilidade do contaminante orgânico no SCF, resultando em sua separação do fluido extrator. O SCF é então recomprimido e reciclado no processo. Em escala de laboratório, a eficiência do processo é superior a 98% de extração de PCBs e 99% de recuperação dos contaminantes do fluido super-crítico (MARKOWZ, 1996).

Os fluidos super- críticos têm a vantagem de ter baixa tensão interfacial e viscosidade o que favorece a dessorção dos poluentes orgânicos do solo e a passagem destes para o fluido. Outra vantagem é que através da alteração das condições de pressão e temperatura, o fluido se separa dos poluentes. As desvantagens são que o método precisa de controle rigoroso das condições de operação e tem custo de implantação elevado.

#### 3.5.3.3. *Extração do vapor do solo*

A extração do vapor do solo (“soil vapor extraction”, SVE) se aplica na remoção *in-situ* de compostos orgânicos que se encontram na zona não saturada do solo.

Nesta tecnologia, é feito vácuo em um poço posicionado na região contaminada e se extrai o ar através do solo para a superfície. Em seguida o ar é forçado a passar por filtros, que retiram a umidade e os poluentes orgânicos, e é, então, liberado para a atmosfera. O impacto ambiental e custos desta tecnologia são baixos quando comparados a outras tecnologias. Este método também pode ser usado em conjunto com outros, tais como: biodegradação,

---

---

lavagem de solo; “air sparging”, e bombeamento e tratamento da água subterrânea.

O método de SVE permite o tratamento de grandes áreas de solo, sendo relativamente fácil de instalar. Entretanto, sua aplicabilidade depende dos contaminantes removidos serem voláteis (pressão de vapor > 0,5 Torr), pouco solúveis em água (ou seja devem formar uma fase líquida não aquosa leve) e o solo deve ser suficientemente permeável para permitir a extração de vapor através dos poços em tempo razoável (WILSON, CLARKE, 1994).

#### 3.5.3.4. Dessorção térmica

Este é um processo *ex-situ* que se aplica predominantemente para solos contaminados por compostos orgânicos voláteis (“VOCs”), podendo ser aplicado para compostos orgânicos persistentes, mas com menor eficiência.

Neste processo o solo é aquecido entre 150- 200 °C (mas não ultrapassando a 400 °C), na ausência de oxigênio. Desta maneira o poluente é volatilizado e se separa do solo sem que ocorra combustão. O poluente orgânico é coletado em uma segunda câmara e pode ser condensado, para reuso, ou destruído em seguida.

Este processo apresenta vantagens sobre a incineração pois permite tanto a recuperação do contaminante, como menor consumo de energia para o aquecimento. Mesmo na destruição dos contaminantes, o gasto energético é menor, já que apenas o contaminante e não todo o solo será incinerado. A maior parte dos gastos deve-se aos controles de emissão de poluentes (BELLANDI, 1995).

#### 3.5.3.5. Descontaminação por fluidos

O método mais comum para a descontaminação por fluidos é a extração do solo e conseqüente lavagem mecânica, num processo *ex-situ* “on-site”. O processo de lavagem é eficaz apenas para solos grosseiros (com fração de finos inferior a 20%) e que tenham baixo teor de matéria orgânica e é também bastante dependente do tipo de solo e do contaminante.

---

---

O fluido utilizado deve ser capaz de solubilizar e manter o poluente em solução. O solvente usual é a água, que é eficiente para poluentes inorgânicos e orgânicos hidrofílicos, mas ineficiente para poluentes orgânicos hidrofóbicos, como bifenilas policloradas, PCBs, e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, PAHs (LEE, KANG, DO, 2005). O uso de solventes orgânicos, por exemplo, alcanos ou terpenos, gera outros problemas, como poluição de ar e risco de incêndio.

O uso de soluções aquosas aumenta a eficiência do processo por aumentar a capacidade de solubilização e reduzir a tensão interfacial da água (ROSEN, 1989; HIEMENZ, RAJAGOPALAN, 1997). São usadas soluções ácidas para os contaminantes metálicos, ou soluções micelares de tensoativos para os compostos hidrofóbicos (LIU, EDWARDS, LUTHY, 1992; SABATINI, KNOX, HARWELL, 1994).

Após a lavagem inicial, a fração grosseira do solo (>2mm) é considerada limpa e disposta para reuso. Já a fração mais fina pode ser novamente lavada, com uma solução mais concentrada, ou mesmo outros solventes.

O uso de soluções aquosas apresenta o problema de tratamento posterior das soluções de lavagem para a remoção dos contaminantes, por se tratarem de grandes volumes de soluções aquosas diluídas (tipicamente 100 ou mais partes de água para 1 parte de solo), que não podem ser incineradas, e cujo tratamento (por exemplo, por através da concentração) consome muita energia (KNOX, SABATINI, CANTER, 1993).

Em lugar das soluções aquosas podem ser usadas microemulsões a fim de reduzir os volumes de fluido manuseados (gerando volumes de trabalho entre 6 e 10 partes de microemulsão por parte de solo). As microemulsões são soluções isotrópicas, translúcidas e termodinamicamente estáveis, sob certas condições ambientais (EL SEOUD, 1994). Elas também possuem maior capacidade de solubilização de compostos hidrofóbicos (BRAGATO *et al.*, 2002).

---

#### 3.5.3.6. *Remediação Eletrocinética*

Este processo prevê a aplicação de uma corrente elétrica de baixa intensidade (tipicamente 1-10 A/m<sup>2</sup>) através de pares de eletrodos enterrados no solo em cada lado da área contaminada, causando a eletro-osmose e a migração iônica. Os contaminantes migram para os respectivos eletrodos dependendo de sua carga, chegando-se a remoções típicas maiores que 90% para Chumbo II. Dependendo do tipo de contaminante, pode ser necessário injetar soluções de tensoativos, agentes quelantes (como ácido etilendiaminotetraacético, EDTA, para competir com a ação quelante das partículas de argilominerais) e corretores de pH (como o ácido acético, para compensar a alteração de pH pela eletrólise da água) (ALSHAWABKEH, YEUNG, BRICKA, 1999; VIRKUTYTE, SILLANPÄÄ, LATOSTENMAA, 2002).

As vantagens deste método são sua aplicabilidade em solos com alta ou baixa permeabilidade e possibilidade de extração e separação de metais, radionuclídeos ou contaminantes orgânicos de sedimentos e lamas. Seus fatores limitantes são (ALTIN, DEGIRMENCI, 2005):

- o consumo e custo da energia elétrica;
- necessidade de umidade suficiente para permitir a passagem de carga elétrica (tipicamente lamas), o que pode contaminar o lençol freático na aplicação *in-situ*;
- liberação de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> durante o processo pela hidrólise da água.
- os solos calcários causam um efeito tampão no processo, reduzindo as extrações para cerca de 50% do valor original no solo.

#### 3.5.4. **Métodos de degradação**

Estes métodos se baseiam no fato que a maioria dos compostos orgânicos pode ser incinerada, oxidada quimicamente ou degradada por microorganismos.

---



---

#### 3.5.4.1. *Co-processamento*

Neste caso o resíduo é incorporado como insumo na fabricação de outro produto, como, por exemplo, cimento Portland. É considerado um método de degradação e não de imobilização, pois o resíduo se transforma em insumo para a produção de outro bem. Para solos, este método é pouco recomendado, já que o solo contaminado normalmente tem baixo poder energético e substitui a matéria prima em pequena proporção.

#### 3.5.4.2. *Incineração*

Os compostos orgânicos perigosos devem ser degradados em atmosfera oxidante e em temperaturas entre 870- 1200°C, para garantir a quebra das ligações químicas. Para o perfeito funcionamento é necessário que não existam contaminantes que possam ser volatilizados e passados para a atmosfera, como metais. Existem vários fornos usados para incineração, destacando-se os fornos rotatórios, fornos a infravermelho, de leito fluido e forno a plasma. (colocar ref Denise)

Entre os inconvenientes da incineração para o tratamento de solos destacam-se: a produção de solo sinterizado, impróprio para a agricultura, e o alto consumo de energia.

#### 3.5.4.3. *Fotodegradação*

Para os compostos orgânicos que absorvem energia luminosa no espectro da luz visível ou no infravermelho, a fotodegradação pode ser um método eficiente para degradá-los, já que a luz ultravioleta é capaz de quebrar várias ligações covalentes; em especial, para dioxinas e bifenilas policloradas (PCBs). Entretanto, para solos, este método tem aplicação restrita, devido à necessidade do solo poluído ser espalhado por uma grande área para garantir sua iluminação.

#### 3.5.4.4. *Oxidação química*

Na oxidação química um agente oxidante é adicionado aos compostos tóxicos, os quais agem como redutores. O agente oxidante transforma

---

---

quimicamente os poluentes em produtos não tóxicos (FERGUSSON *et al.*, 2004).

A oxidação química de resíduos é uma tecnologia bem estabelecida, que é capaz de destruir uma variedade de compostos orgânicos, tais como: organoclorados, mercaptonas e fenóis, e ainda inorgânicos como cianetos.

Os agentes oxidantes mais comumente usados no tratamento de resíduos são: ozônio, peróxido de hidrogênio e gás cloro. A luz ultravioleta (UV) também pode ser usada em conjunto com ozônio ou peróxido de hidrogênio para acelerar a oxidação de compostos clorados. A combinação de agentes oxidantes, com destaque para o peróxido de hidrogênio e catalisadores metálicos é comumente chamada de processo oxidativo avançado (POA) (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA, LEAL, 2004).

A oxidação química apresenta a limitação dos oxidantes químicos não serem seletivos e reagirem com qualquer substância que possa ser oxidada presente no solo. Assim, caso os poluentes ocorram em conjunto com outras substâncias passíveis de serem oxidadas, mas que não sejam poluentes, por exemplo a matéria orgânica natural do solo, parte do oxidante aplicado será consumido na oxidação destas substâncias, aumentando o consumo do reagente oxidante e encarecendo o custo da aplicação do tratamento em relação ao esperado apenas pela concentração de poluente.

Adicionalmente, a reação de alguns agentes oxidantes com vários compostos orgânicos pode ser prejudicial. Por exemplo, a reação entre gás cloro e produtos orgânicos pode gerar compostos organoclorados, que podem ser mais tóxicos que os resíduos iniciais. Por outro lado, sabe-se que os oxidantes afetam a microbiologia do solo, ainda que na literatura não haja consenso, se o efeito favorece (LEITE, 2003) ou impede (FERGUSSON *et al.*, 2004) o crescimento dos microorganismos. Estes pontos devem ser considerados para a implantação do método de oxidação.

---

Tipicamente, a oxidação química é utilizada no tratamento de águas subterrâneas e resíduos líquidos perigosos. Nestes casos, é realizada em tanques de mistura completa, com a entrada de água contaminada em um lado do tanque e a saída da água tratada do outro lado. O agente oxidante é adicionado à água imediatamente antes da entrada no tanque ou então dosado diretamente no tanque. Deve-se garantir que a mistura seja eficiente para minimizar o tempo de contato do agente oxidante com os contaminantes da água, diminuindo assim a dosagem de agentes oxidantes necessária para reduzir a concentração final de poluição no efluente.

No tratamento de solos contaminados, a oxidação pode ser aplicada *ex-situ*, com os solos contaminados sendo tratados na forma de lamas em tanques reacionais, semelhantes aos usados nos tratamentos de água, ou ainda para tratamento *in-situ*, quando os agentes oxidantes são injetados diretamente no solo contaminado.

### ***Principais oxidantes***

#### *Ozônio*

Desde 1907 o ozônio tem sido usado como um desinfetante aplicado em águas e águas servidas. Em condições normais é um gás azul, tem um odor pungente facilmente reconhecido, é irritante das mucosas e um poluente do ar superficial.

O ozônio é um poderoso agente oxidante e reage rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos. As reações entre compostos orgânicos e ozônio incluem a inserção de oxigênio em anéis benzênicos, a quebra de duplas ligações e a oxidação de álcoois. A maioria dos produtos de reação é menos tóxica e muitos são biodegradáveis (MASTEN, DAVIES, 1994).

O tempo de reação do ozônio é reduzido drasticamente se for este for aplicado em conjunto com luz ultravioleta. A principal vantagem do ozônio é a altíssima energia livre, fazendo que a reação de oxidação prossiga até a total conversão dos reagentes.

---

---

Uma desvantagem do ozônio é sua rápida decomposição em oxigênio na atmosfera. Esta dissociação pode competir com qualquer reação de oxidação durante o tratamento de resíduos, e assim o ozônio deve ser gerado e imediatamente aplicado no processo.

Outras desvantagens de usar ozônio são seu custo e a dificuldade de injeção eficiente. Apenas cerca de 150g de O<sub>3</sub> podem ser produzidos por kilowatt-hora de insumo de energia, comparado com o valor teórico de 1058 g/kWh. As pesquisas têm geralmente concluído que a eficiência do tratamento de ozônio depende do sistema de injeção. Ou seja, quanto melhor o ozônio pode ser injetado no local do contaminante, melhor será o tratamento.

A aplicação de ozônio na oxidação de hidrocarbonetos aromáticos em solos foi testada em laboratório em duas formas de aplicação: no solo seco e na lama (1:10 partes de solo:água) (MASTEN, DAVIES, 1994).

Na aplicação no solo seco, ozônio foi injetado em uma coluna de solo contaminado com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). A remoção de PAHs foi maior com aumento do fluxo de ozônio, chegando a >95% de remoção para fenantreno após 2,3h de passagem de um fluxo de 253mg O<sub>3</sub>/h. Quanto menor a energia de delocalização da dupla ligação de um PAH, maior sua reatividade com ozônio em meio homogêneo. Em solos, entretanto, os resultados indicam que a reatividade dos PAHs sofre interferência da hidrofobicidade do contaminante, sendo resultado de um compromisso entre a reatividade em meio homogêneo e o coeficiente de partição octanol – água, provavelmente porque a sorção dos PAHs no solo dificulta o contato entre os PAHs e o ozônio, ou porque parte do ozônio é consumido pela matéria orgânica natural do solo.

#### *Cloro*

Cloro e compostos clorados são freqüentemente usados como agentes oxidantes no tratamento de resíduos. Para aplicações em resíduos aquosos, o cloro é gaseificado e misturado com água para fornecer uma solução de ácido hipocloroso (HOCl), o qual se dissocia gerando o íon hipoclorito (OCl<sup>-</sup>).

---

---

### Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )

O peróxido de hidrogênio é aplicado no tratamento de resíduos sozinho; como ácido peracético (normalmente preparado *in loco* por ácido acético e  $H_2O_2$ ) (HAINES, 1985; HUDLICKÝ, 1990) e como reagente de Fenton (solução de  $FeSO_4/H_2O_2$ ) (BOGAN, TRBOVIC, 2003). Estes reagentes são atrativos por não serem agressivos ao meio ambiente (TOOGE, 2004). A oxidação por peróxido de hidrogênio mostrou-se efetiva em oxidar compostos orgânicos em tratamentos de solo *in-situ*, obtendo-se até 99,9% de degradação do pentaclorofenol em solos contaminados.

Para a aplicação em águas, a eficiência do  $H_2O_2$  pode ser aumentada com a ação conjunta com luz ultravioleta (UV). A aplicação de UV com  $H_2O_2$  é uma tecnologia bastante estabelecida, com custo de tratamento entre \$1 e \$10 por mil galões de efluentes tratados. Quando o UV é usado para catalisar reações de peróxido, a transmissão de luz na água é necessária e deve ser considerada no projeto.

Quando usado em conjunto com ácido acético, o peróxido de hidrogênio forma ácido peracético *in-situ* na presença de substâncias oxidáveis, como os compostos aromáticos. A reação ocorre a temperaturas moderadas (25- 70°C) e procede através da abertura do anel, com formação de uma mistura de derivados carboxílicos (HAINES, 1985).

A oxidação de compostos orgânicos com o reagente de Fenton é conhecida há mais de cem anos<sup>6</sup> e seu mecanismo segue as equações 1 a 4 (RAJESHWAR, IBANEZ, 1997):



---

<sup>6</sup> FENTON, H.J.H; J. Chem. Soc. v.65, p.899, 1894.

---



Destas reações apenas a primeira é desejável do ponto de vista da aplicação em remediação, devido à formação do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). As demais reações consomem os reagentes e por isso aumentam o consumo de materiais e dificultam o cálculo da estequiometria do processo de oxidação de poluentes orgânicos. Outra dificuldade é o acúmulo de íons  $\text{Fe}^{+3}$  no sistema, já que a regeneração de íons  $\text{Fe}^{+2}$  é um processo de baixo rendimento em ambiente escuro.

O radical hidroxila é um dos mais fortes oxidantes inorgânicos sendo bastante estável até pH 10, mas com maior eficiência de oxidação em pH igual a 4 (HAINES, 1985). Seu potencial de oxi-redução a 25°C é:



A reação do radical hidroxila com compostos orgânicos pode ocorrer através de três mecanismos:

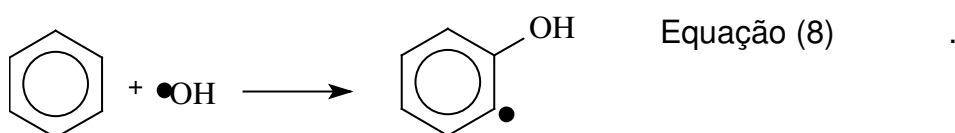
- Adição do radical hidroxila.
  - Abstração de hidrogênio.
  - Transferência de elétrons.
-

Desta forma o produto pode ser um composto hidroxilado ou oxidado, conforme exemplificado nas reações 6 e 7:



Ambas as reações são extremamente rápidas apresentando constantes da ordem de  $10^7 - 10^{10}$  L/mol\*s. Os radicais orgânicos formados como intermediários são posteriormente oxidados por  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\bullet\text{OH}$ , outro intermediário qualquer ou ainda outro reagente presente no meio e formam o produto oxidado estável (WALLING, 1975). Normalmente 40 a 60% do carbono são convertidos a  $\text{CO}_2$ , dependendo das concentrações de  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e da temperatura da reação (SEDLAK, ANDREN, 1991).

Sendo muito reativo, o radical hidroxila reage com o benzeno se adicionando ao anel, conforme a equação 8:



O aduto formado é um radical hidroxiciclohexadienil, o qual leva a formação de fenol tanto na presença como na ausência de oxigênio (WALLING, 1975; FAHATAZIZ, ROSS, 1977). Em condições atmosféricas, o aduto irá reagir preferencialmente com oxigênio, e pode dar origem a cinco diferentes tipos de intermediários: compostos do tipo fenol, radicais peróxi, radicais bicicloalquil, radicais epóxi-alcoxi e areno-óxidos, sendo ainda estudado quais destes compostos ocorrem preferencialmente (VOLKAMER, PLATT, WIRTZ, 2001).

Uma proposta para a oxidação do benzeno por reagentes oxidantes seria um processo de reação iniciado por uma decomposição radicalar, seguido de ataque do radical recém-formado ao benzeno, gerando intermediários aromáticos radicalares os quais posteriormente reagem formando produtos inativos (TOOGE, 2004). Desta forma o processo pode ser representado por uma série de reações radicalares em cadeia (BURBANO, *et al.*, 2005), com etapas de iniciação, propagação e terminação, conforme as equações x10 a 14xx, onde *I* é a substância iniciadora da formação do radical *Z*<sup>•</sup>, e *Ar* é o substrato, no caso o benzeno (ODIAN, 1981; SYKES, 1986; HUANG, 2003):



Nos solos este processo é favorecido pela ação catalisadora dos argilominerais e compostos húmicos (THOMSEN, LATURNUS, 2001), e também pelos cátions trocáveis de metais de transição presentes no meio (GABRIEL *et al.*, 2004).

O reagente de Fenton foi testado em solos na forma de lama com tratamento *ex-situ* e na aplicação direta (*in-situ*).



---

Na forma de lama (1:2,5 partes de solo:água) foi testada a oxidação de PAHs em temperatura ambiente. Para solos com carbono orgânico total inferior a 5%, a menor oxidação ocorreu em solos com alta porosidade ( $>20 \text{ m}^2/\text{g}$  de solo) e baixo teor de ácido húmico, provavelmente devido à facilidade de aprisionamento dos PAHs nos poros do solo. Acima de 5% de carbono orgânico total, ocorre uma inversão e quanto maior o teor de matéria orgânica, maior a dificuldade de oxidação de PAHs. Neste caso, foi considerado que dois fatores contribuem para a dificuldade de oxidação: a matéria orgânica pode sorver os PAHs e também pode consumir parte do oxidante (BOGAN, TRBOVIC, 2003).

O aprisionamento de moléculas nos poros do solo e também em poros da própria matéria orgânica é um processo lento, sendo mais efetivo quanto menor o volume molar da substância, ou *grosso modo* sua massa molar. Assim, a constante global do processo calculada nos primeiros dias decai para o período final de degradação.

Na aplicação direta *in-situ*, o reagente de Fenton foi aspergido sobre o solo e amostras foram retiradas periodicamente. O reagente de Fenton causou redução na concentração de compostos orgânicos voláteis em até 78% em vinte e três dias. O método entretanto, não foi recomendado por causar redução na microbiota endógena do local de aplicação (Antártida) (FERGUSSON *et al.*, 2004).

#### *Outros oxidantes*

Também podem ser usados como oxidantes, derivados de metais de transição como o manganato de potássio ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) e o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ).

O manganato de potássio tem aplicação restrita na hidroxilação de duplas ligações e por isto seu uso em efluentes é limitado.

Já o permanganato de potássio tem ampla aplicação, desde a hidroxilação de duplas ligações até a quebra de duplas ligações para formação

---

---

de compostos carbonílicos. Em anéis aromáticos causa a degradação para ácidos carboxílicos.

Permanganato de potássio tem sido usado como oxidante para remediação *in-situ* de solo e águas subterrâneas. Sua aplicação pode ser feita diretamente através da aspersão de solução aquosa, ou ainda através de algum mecanismo de solubilização em meio orgânico, como éteres - coroa ou encapsulamento em micro esferas de parafina. O encapsulamento facilita a liberação do  $\text{KMnO}_4$  em áreas contendo poluentes orgânicos na fase líquida (KANG, HUA, RAO, 2004). A sua redução libera hidróxido de potássio e as reações tendem a ocorrer em meio fortemente básico, com pH igual ou superior a 8 (HAINES, 1985).

#### 3.5.4.5. Biorremediação.

Na biorremediação os meios contaminados são remediados pela ação de organismos vivos e o contaminante orgânico é biodegradado (HAMBY, 1996). Predominante e tradicionalmente se usam microorganismos (bactérias e fungos) que pertençam aos comumente encontrados em solos (microbiologia endógena). Em princípio o que se faz é induzir o microorganismo a usar o poluente em alguma etapa do seu processo metabólico natural.

Os microorganismos degradam os compostos orgânicos através de reações de oxi-redução que liberam energia (reações catabólicas). Nestas reações compostos complexos são transformados em outros mais simples, podendo chegar até o gás carbônico e água. Estas reações também liberam carbono e outros elementos essenciais para a síntese de material celular. Assim, os microorganismos responsáveis pela biodegradação são heterótrofos (SAHM, 1993).

No processo catabólico os poluentes orgânicos podem ser mineralizados, metabolizados ou cometabolizados. Na mineralização o poluente será biodegradado até água e gás carbônico, na metabolização o produto final é um derivado orgânico do poluente original e, finalmente, na

---

---

cometabolização o poluente é metabolizado com o auxílio de outro composto orgânico adicionado para este fim.

Do ponto de vista de impacto ambiental, o ideal é obter a mineralização do poluente, já que os metabólitos também podem ser poluentes e a adição de um cometabolizante é mais uma variável no processo. Para sofrer mineralização, o poluente orgânico deve servir como uma fonte de carbono e energia, doando elétrons e provocando um crescimento microbiano.

Os poluentes orgânicos com carbonos menos oxidados são mais facilmente degradados por microrganismos aeróbicos. Neste caso, o oxigênio é usado comoceptor final de elétrons na respiração aeróbica e também como substrato nas reações de oxidação de compostos alifáticos e na quebra de anéis aromáticos.

Nas reações de biodegradação em condições anaeróbicas, os compostos halogenados podem atuar como aceptores alternativos de elétrons, onde então é necessário um doador de elétrons (por exemplo, um álcool) para permitir a degradação.

Assim pode-se classificar os poluentes em relação ao mecanismo de biodegradação e ao tipo de microorganismo preponderante na sua biodegradação: os hidrocarbonetos são biodegradados principalmente através de mecanismos aeróbicos por bactérias (PROVIDENTI, LEE, TREVORS, 1993; WILSON, JONES, 1993), os compostos halogenados são predominantemente biodegradados por bactérias anaeróbicas (HÄGGBLOM, KNIGHT, KERKHOF, 2000) e compostos nitrogenados podem ser biodegradados tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas (FETZNER, 1998).

Vários microrganismos atuam na degradação de hidrocarbonetos derivados de petróleo, destacando-se os seguintes: famílias de bactérias *Pseudomonas*, *Proteus* e *Bacillus* e o fungo *Penicillium*; especificamente para benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno, atuam as bactérias *Pseudomonas*

---

---

*putida*, *Achromobacter*, *Bacillus*, *Phanerocheate* e *Arthrobacter* e os fungos *Penicillium*, *Fusarium*, (NYER *et al.*, 1996).

Entre as vantagens da biorremediação estão:

- pode ser aplicada a solos, efluentes, águas subterrâneas e mesmo ao ar;
- pode ser utilizada para degradar diferentes poluentes isolados ou misturados (metais, compostos halogenados, nitrogenados, hidrocarbonetos);
- baixo consumo de energia; e
- requer pouca infraestrutura.

Assim, a biorremediação pode ser aplicada mesmo em locais de difícil acesso ou poucos recursos tecnológicos. São desvantagens: a maior duração dos tratamentos em relação a outros métodos (tipicamente de um a dois anos) e a necessidade de se encontrar um microorganismo capaz de degradar o poluente.

O sucesso da biorremediação requer controle das condições ambientais necessárias para o crescimento dos microorganismos.

O crescimento microbiano e degradação de poluentes ocorrem em função do meio ambiente de uma forma interativa: enquanto crescem e se adaptam ao ambiente, os microorganismos alteram-no, através do consumo de nutrientes e liberação de produtos. Dentre os fatores que influem neste processo destacamos: temperatura, pH, umidade e disponibilidade de outros nutrientes, além do poluente, já que este último representa apenas mais uma fonte de energia para a bactéria (SAHM, 1993; BOOPATHY, 2000).

O uso de microorganismos adaptados ao solo e ao poluente, ainda que mais eficiente do ponto de vista de biodegradação, gera o problema do impacto que o novo microorganismo pode causar no meio ambiente (DAVIDSON,

---

---

1999). Desta forma a biodegradação é empregada, muitas vezes, como um método secundário no processo de descontaminação de solo (HUGHES, DUSTON, WARD, 2002).

### ***Tipos gerais de aplicação da biorremediação***

A bioremediação pode ser aplicada por vários métodos, destacando-se (BOOPATHY, 2000; ROMANTSCHUK *et al.*, 2000):

- Atenuação natural (ou Bioremediação intrínseca), onde apenas se faz o monitoramento do processo de descontaminação natural.
  - Bioventilação, onde a aeração forçada do solo, em um processo semelhante ao “air sparging”, acelera a biodegradação.
  - Bioestimulação, a atividade biológica natural (endógena) é acelerada por meio do ajuste de nutrientes e demais condições para o desenvolvimento dos microorganismos.
  - Bioenriquecimento (“bioaugmentation”), neste caso culturas de bactérias são adicionadas ao meio contaminado, em condições *in-situ* ou *ex-situ*. As culturas adicionadas podem ser originalmente endógenas (cujas populações foram aumentadas em laboratório); nativas de outros ecossistemas; ou mais recentemente, organismos geneticamente modificados (OGMs) para a biodegradação de algum poluente específico.
  - Manejo do solo (“land farming”), o solo é tratado em fase sólida, *in-situ* ou *ex-situ*, de forma muito semelhante aos resíduos sólidos em aterros sanitários.
  - Compostagem, processo *ex-situ* com temperaturas da ordem de 60°C. O solo contaminado é misturado com matéria orgânica e ar e deixado para decompor em pilhas. O ar atua na aeração e no controle da temperatura.
-

- 
- Bioreatores, o solo em suspensão aquosa é biodegradado em reatores.
  - Biofiltros, mais aplicável aos gases, que passam por filtros com microrganismos, os quais degradam os poluentes.
  - Bombeamento e tratamento (pump - and - treat), típico para águas subterrâneas que são bombeadas, tratadas (normalmente em bioreatores) e reinjetadas.
  - Fitoremediação, onde se usam plantas que favorecem a degradação dos poluentes do solo, por si mesmas ou por facilitarem a ação dos microorganismos.

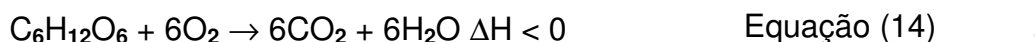
Dentre os vários tipos de biorremediação, a bioestimulação é um dos mais interessantes ao demonstrar vantagens sobre outros métodos, tais como oxidação, co-processamento, lavagem de solo e estabilização, pois apresenta menor interferência no meio ambiente e o solo tratado pode, em princípio apresentar fertilidade e ser usado na agricultura (ROMANTSCHUK *et al.*, 2000).

A bioestimulação é vantajosa também sobre o bioenriquecimento, já que os OGMs, apesar de possuírem maior capacidade de degradação, sofrem restrições quanto a sua introdução no ambiente (WENTZ, 1995) por não se conhecerem os efeitos em longo prazo da aplicação de OGMs sobre o meio ambiente e a biodiversidade (DAVIDSON, 1999).

### ***Os fatores que afetam a Biorremediação***

As reações químicas necessárias à vida de um organismo são controladas por enzimas e incluem reações catabólicas, que liberam energia, ou reações anabólicas, que absorvem energia de uma fonte externa. Os organismos fotossintéticos utilizam a energia luminosa, enquanto os demais usam a energia liberada por conjuntos de reações comuns a vários organismos, sendo a respiração, ou oxidação da glicose (equação 9), o principal processo catabólico dos organismos vivos. (STEVENSON, 1974)

---



No nível celular, as reações de oxidação ocorrem pela remoção por etapas do hidrogênio da glicose, e pela adição deste hidrogênio a outros compostos que são reduzidos (acceptores de hidrogênio, como a nicotinamida adenina dinucleotídeo, NAD).

Os organismos que quebram totalmente a glicose até a obtenção de gás carbônico e água necessitam do elemento oxigênio para seu metabolismo. Estes organismos são chamados de aeróbios restritos e retiram o oxigênio que usam diretamente o gás oxigênio, ou de íons sulfato ou nitrato.

Os organismos aeróbios facultativos podem dispor do hidrogênio da quebra da glicose de outras formas, que não a oxidação, podendo viver sem oxigênio.

Os organismos anaeróbios restritos são envenenados pelo ar ou oxigênio, não podendo crescer ou viver em sua presença.

O crescimento microbiano é o aumento do material celular, o qual pode ser expresso na forma de massa ou na forma de número de células. O mecanismo de crescimento pode variar de acordo com a classe de microorganismo considerado, podendo ser o crescimento de uma célula ou de uma micela, ou o processo de divisão celular para a reprodução.

Especificamente para as bactérias a reprodução normalmente ocorre pela fissão binária, resultando em duas células filhas com mesmo tamanho. As bactérias são procaríotes e assim não apresentam membrana nuclear. A célula cresce por aumento de tamanho, duplicando a quantidade de cada componente celular (por ex. ácido ribonucléico). A divisão celular é iniciada pela formação da membrana celular e formação de um septo. Com a clivagem do septo formam-se duas células filhas. A concentração dos componentes

---

celulares em cada célula filha será igual à célula original, desde que o ambiente de crescimento não provoque a supressão ou indução de alguma enzima.

Um ponto decorrente do processo de reprodução bacteriano é que não há uma grande distribuição de idade nas bactérias, já que a idade de uma bactéria é medida desde a última divisão celular.

As bactérias são geralmente pequenas, com dimensão da ordem de 1  $\mu\text{m}$ . As células podem existir como células isoladas, pares, cadeias ou grupos. O tamanho real de uma célula depende de sua taxa de crescimento, células com altas taxas de crescimento tendem a ser maiores. Bactérias crescendo em placas de Petri formam colônias com aspecto característico de cada espécie (SAHM, 1993).

Os microorganismos endógenos formam um conjunto de várias espécies, interdependentes, cada uma delas com seu próprio nicho ecológico e adaptada às condições ambientais. Se estas condições forem alteradas em uma colônia de microorganismos em equilíbrio, inicialmente ocorre um tempo de adaptação (fase latente), durante o qual não há crescimento. Se as alterações forem favoráveis, após esta fase o organismo cresce. Se as alterações forem prejudiciais, o organismo pode ser extinto.

Uma característica importante para controle do crescimento bacteriano é a determinação da taxa de crescimento. Isto pode ser feito através da determinação direta da massa celular total ou do número de células. Quando estes dados não forem possíveis pode-se determinar o crescimento a partir da medida de alguma atividade fisiológica que se correlacione com o número de células.

Independente do processo usado para quantificar a biomassa, a definição de taxa de crescimento específico ( $\mu$ ) é a constante de proporcionalidade entre o aumento do número de células e o total de células, conforme expresso na equação 10 (SCHMIDT, 1992):

---



$$\mu = \frac{dN}{dt} \left( \frac{1}{N} \right) \quad \text{Equação (15)}$$

Onde:  $N$  é a densidade numérica da população no tempo  $t$ .

Uma maneira de correlacionar a dependência do crescimento de uma população com a concentração de substrato foi proposta por Monod. A equação de Monod é análoga a equação de Michaelis-Menten e descreve a relação entre a concentração de um nutriente limitante e a taxa de crescimento da população de microorganismos (Equação 11).

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{(K_s + S)} \quad \text{Equação (16) \quad Equação de Monod.}$$

Onde:  $S$  é a concentração do substrato limitante,  $\mu$  é a taxa de crescimento específico,  $\mu_{\max}$  é a taxa máxima de crescimento específico, e  $K_s$  é a constante de meia saturação para o crescimento microbiano.

A principal vantagem da equação Monod é que ela correlaciona a concentração do substrato com o crescimento bacteriano. Além disto, a literatura apresenta diversas variações desta equação, normalmente com a adição de parâmetros, para descrever melhor um conjunto de dados. Um exemplo desta adequação é a equação de Haldane (equação 12), proposta para quando o próprio substrato tem efeito inibidor sobre o crescimento bacteriano (SCHMIDT, 1992):

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{\left[ (K_s + S) \left( 1 + \frac{S}{K_i} \right) \right]} \quad \text{Equação (17) \quad Equação de Haldane.}$$

Onde:  $S$ ,  $\mu$ ,  $\mu_{max}$  e  $K_s$  têm o mesmo significado da equação de Monod (Equação 11). E  $K_i$  é a constante de inibição definida como a maior concentração de substrato para a qual  $\mu$  igual a  $\mu_{max}/2$ .

O estudo de populações em solos naturais é particularmente difícil porque o solo é um habitat heterogêneo com uma grande área superficial com alta capacidade de sorção a qual pode interferir em vários métodos de quantificação da população.

O solo também interfere com os valores determinados experimentalmente para  $K_s$ . Enquanto  $\mu_{max}$  parece ser dependente da espécie de microorganismo, as estimativas de  $K_s$  aparentemente refletem as restrições ambientais sobre a disponibilidade do substrato. A diminuição das taxas de difusão devido ao aumento das distâncias de difusão e a sorção de substratos aos constituintes orgânicos e inorgânicos do solo tendem a diminuir o valor de  $K_s$ . Qualquer que seja a principal razão, o resultado prático é que uma maior quantidade de substrato é necessária para um organismo crescer na taxa máxima  $\mu_{max}$  no solo do que em ambientes aquáticos.

As melhores tentativas de modelar a dinâmica de populações de solos têm sido com modelos que apresentam a correlação entre a população com os vários substratos adicionados, numa forma de regressão linear multiparamétrica (Equação 13) (HURST, C. J.; WILD, D. K.; CLARK, 1992):

$$\log \frac{N_t}{N_0} = \log \beta_0 + \beta_1 \log X_1 + \beta_2 \log X_2 + \dots + \beta_n \log X_n + \beta_t \log X_t \quad \text{Equação (18)}$$

Onde:  $N_0$  é a população no tempo 0;  $N_t$  é a população no tempo t;  $X_1$  a  $X_n$  representam variáveis independentes (concentrações de substratos);  $\beta_0$  é o intercepto no eixo y e  $\beta_1$  a  $\beta_n$  são os coeficientes resultantes da regressão.

Nesta equação o tempo aparece como uma variável independente expressa pelo índice  $t$ .

Este tipo de modelo perde a característica mecanística apresentada pelo modelo de Monod, porém tem a vantagem de permitir correlacionar os vários parâmetros ambientais que podem interferir no desenvolvimento microbiano no solo.

A taxa de crescimento microbiano,  $\mu$ , como qualquer mecanismo dependente de reações químicas, é uma função da temperatura, tendo um valor mínimo a baixas temperaturas e aumentando até um valor ótimo e depois decaindo até atingir uma temperatura onde não há mais crescimento. sendo O valor ótimo de temperatura mais comum é ao redor de 30 °C.

A maior parte das bactérias tem pH ótimo, ou seja pH onde sua taxa de crescimento é maior, na faixa de pH entre 6,5 e 7,5; podendo ser aumentada com o aumento de temperatura.

O crescimento de microorganismos também sofre interferência da umidade, pois a maior parte dos microrganismos depende da presença de uma fase aquosa para permitir o transporte de substratos e nutrientes solúveis através da membrana celular. Em ambientes naturais, heterogêneos, os nutrientes e produtos metabólicos tendem a se acumular nas interfaces ou formando filmes que atuam como ligantes e adesivos dos microorganismos ao meio. Estes filmes são chamados de biofilmes e são compostos por diversas substâncias com caráter tensoativo. Além disto a própria água entra na constituição celular.

As bactérias necessitam de macro e micronutrientes para o seu desenvolvimento. Os macronutrientes são usados na construção dos componentes celulares e são carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, e enxofre, onde a relação C:N sendo um fator limitante; já os micronutrientes

---

---

(potássio, cálcio, ferro, manganês, magnésio e zinco) são constituintes de enzimas.

Entre os nutrientes necessários ao crescimento celular, o nitrogênio é o segundo em quantidade necessária e normalmente é obtido em solos a partir de sais de amônia. Algumas bactérias podem consumir nitratos. Em ambientes anaeróbicos, o nitrato é o acceptor final de elétrons. É comum também excesso de amônia (acima de 3 –5 g/L) causar a inibição do crescimento.

Além destes fatores também exercem influência: a) a aeração, devido ao metabolismo ser aeróbico, ou anaeróbico; e b) a luz visível, necessária para os organismos fotossintetizantes, mas com pouco efeito no crescimento de bactérias e fungos.

Estes mesmos fatores interferem no processo de biorremediação, com o contaminante normalmente entrando como fonte de energia.

### ***3.6. O estado da pesquisa no Mundo e no Brasil***

Numa análise cuidadosa da literatura citada no banco de dados Web of Science (WoS)<sup>7</sup> pode-se notar como o assunto "remediação" é interdisciplinar: A remediação pode ser aplicada a solos, efluentes, águas subterrâneas e mesmo ao ar; pode ser utilizada para a tratar diferentes poluentes isolados ou misturados (metais, compostos halogenados, nitrogenados, hidrocarbonetos). Além disso, pode-se aplicar qualquer dos métodos aqui citados sozinhos; ou acoplados entre si em um tratamento conjunto do meio contaminado.

Esta natureza interdisciplinar do tema, se reflete nos estudos, onde um mesmo assunto pode ser focado por diferentes áreas, por ex., no estudo da "biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos", um grupo de

---

<sup>7</sup> <http://www.isiknowledge.com>

---

---

Geociências enfatizará mais o tipo de solo e um grupo de Biotecnologia irá identificar os microorganismos endógenos capazes de degradar o poluente ou pode desenvolver OGMs capazes de fazer a degradação de forma mais eficiente.

Pode-se também fazer uma análise da evolução cronológica. Os primeiros trabalhos, mais empíricos ou apresentando métodos predominantemente de contenção e imobilização gradativamente vão dando lugar às métodos mais elaborados de separação e degradação, e aos estudos mais sistemáticos. Verifica-se que estudos sistemáticos sobre variáveis específicas ainda são raros. A maioria dos trabalhos apresenta estudos de caso ou estudos estatísticos. Também se observa que a concentração de contaminantes é sempre citada como fator importante, porém poucos trabalhos procuram quantificar o efeito da concentração sobre a taxa de remediação (WU, GSCHWEND, 1986; DEL´ARCO, DE FRANÇA, 2001; NAKHLA, 2003).

Especificamente para a biorremediação: a partir da biorremediação intrínseca, surgiram a bioestimulação *in-situ*, compostagem e bioreatores, que são tratamentos mais rápidos. Com o desenvolvimento da Biotecnologia na década de 90, o bioenriquecimento, com uso de OGMs, foi impulsionado.

Quanto aos processos oxidativos, as pesquisas evoluíram dos tratamentos de efluentes e águas subterrâneas para tratamentos de lamas, e do uso de oxidantes simples, para o uso de conjuntos de oxidantes, os chamados processos oxidativos avançados, POA.

Também no Brasil, as pesquisas sobre remediação envolvem vários enfoques: No final de maio de 2006 na Plataforma Lattes, do CNPq, constavam mais de 10000 currículos com o assunto "remediação" ou "descontaminação". Incluindo-se obrigatoriamente o assunto "solo", este número se reduz para 412. Restringindo a busca por multiplicadores, ou seja, por:

- formação acadêmica mínima de doutorado; e
  - orientadores habilitados ou na ativa; e
-

- com orientações de pelo menos uma tese já concluída;

a busca resulta em 152 currículos, dos quais apenas 71 currículos incluem também os assuntos “petróleo” ou “hidrocarbonetos”.

Esta redução mostra como o tema é amplo e abrangente, razão pela qual a busca deve ser criteriosa e, mesmo após a recuperação do número total de currículos, deve-se proceder a uma análise detalhada dos mesmos.

Executando-se esta análise, verifica-se que, dos 71 currículos recuperados, apenas 51 pesquisadores têm produção regular em “*remediação ou recuperação de solos com hidrocarbonetos ou petróleo*”. Os demais pesquisadores exercem pesquisas em áreas correlatas e em algum momento desenvolveram atividades esporádicas na área, tais como, publicação conjunta com outros pesquisadores, ou participação em bancas de defesa.

Continuando a análise do universo de pesquisadores que se dedicam a esta área, pode-se observar que os 51 pesquisadores desenvolvem pesquisas com enfoques distintos (tabela 2):

**Tabela 2 - Enfoques das pesquisas desenvolvidas no Brasil na área de remediação ou recuperação de solos com hidrocarbonetos ou petróleo**

Áreas de interesse	Total de pesquisadores
análise de risco ou de ciclo de vida	4
determinação de poluentes	3
geotecnia/modelamento de fluxos	14
microbiologia	5
remediação de águas subterrâneas	1
remediação de solos	
descontaminação de solos por fluidos	2
remediação eletrocinética	3
Estabilização por encapsulamento	3
processos oxidativos	3
Separação por SCFa	3
biorremediação de solos	10
total	51

a) separação por fluidos super-críticos.

Do ponto de vista de núcleos de pesquisa, duas regiões se destacam:

- No estado do Rio de Janeiro, existem 18 orientadores, ligados direta ou indiretamente à COPPE<sup>8</sup>, com atuação predominante em geotecnia do petróleo, mas com pesquisas em todos os enfoques relacionados na tabela 2, destacando-se trabalhos voltados para a descontaminação de solos contaminados por derivados leves de petróleo (SCHMIDT, 2004; OSTERREICHER-CUNHA *et al.*, 2004).
- No estado de São Paulo, destaca-se o núcleo do Instituto de Geociências da USP, em geotecnia de áreas contaminadas e modelamento de fluxos, com 4 orientadores.

Os demais pesquisadores se encontram trabalhando de forma mais isolada em várias instituições.

Além das referências brasileiras já citadas ao longo desta introdução, convergem para os métodos escolhidos neste trabalho as orientações concluídas e publicações científicas dos seguintes professores:

- Geraldo L. Sant'Anna Junior, Denize D.C. Freire, Magali Christe Cammarota, Denise M. G. Freire, da UFRJ, por pesquisas na área microrganismos degradadores e biorremediação (BEVILAQUA *et al.* 2002).
- Lázaro V. Zuquete, com pesquisas em geotecnia de solos contaminados (FERREIRA, 2000).

---

<sup>8</sup> Coordenação dos Programas de Pós-graduação em Engenharia, ligada à Universidade Federal do Rio de Janeiro.

---

- Wilson F. Jardim, USP-IQSC, e Dione M. Morita, USP-Poli com tratamentos de lodos, efluentes e mais recentemente de solos contaminados por hidrocarbonetos derivados da indústria química (GHISELLI *et al.*, 2004; CARRARA, MORITA, BOSCOV, 2004).
- Regina T. R. Monteiro, USP-CENA, com pesquisas sobre biodegradação de agrotóxicos (BALAN, MONTEIRO, 2001; ARAÚJO, MONTEIRO, ABAKERLI, 2003).
- Fernando Schnaid, UFRGS, com pesquisas sobre uso de resíduos agroindustriais na biorremediação estimulada de gasolina (SCHNAID *et al.*, 2005).
- Marlene S. M. Flues, do IPEN, com pesquisas sobre contaminação de solos (FLUES, CAMARGO, D'AGOSTINHO, 2005) e sobre a biodisponibilidade de metais em solos (FLUES, FUNGARO, CELEBRONI, 2005).
- Lúcia R. Durrant, UNICAMP, que estuda a ação de fungos anaeróbicos facultativos sobre a degradação de compostos orgânicos (DURRANT, CLEMENTE, ANAZAWA, 2001).
- Sâmia M. Tauk-Tornisielo, UNESP, que estuda a microbiologia integrada a outras formas de tratamento (RUEGGER, TAUK-TORNISIELO, PASTORE, 2002).

### **3.7. O desenvolvimento deste projeto**

Se por um lado o maior problema de áreas impactadas nos grandes centros urbanos é o vazamento de tanques subterrâneos de combustíveis

---



---

derivados de petróleo de postos de abastecimento, por outro, a remediação destas áreas é ainda incipiente<sup>9</sup>.

A revisão bibliográfica sobre o tema mostrou que existem diversos métodos de tratamento que poderiam ser aplicados para remediação de solos contaminados com derivados combustíveis de petróleo. Entretanto, a maioria dos trabalhos apresenta soluções tecnológicas desenvolvidas a partir de adaptações de métodos de tratamentos de outros tipos de resíduos, ou estudos de caso de situações de emergência.

Desta forma, há necessidade de comparar a ação e a aplicabilidade dos diversos métodos existentes e também sobre como os mesmos podem ser otimizados. Ainda, como a contaminação por mais de uma fonte é muito comum, é importante avaliar qual seria a interferência de outros contaminantes sobre o tratamento de um hidrocarboneto pelos diferentes métodos.

Considerando-se a distribuição geográfica dos postos de abastecimento e o grande número de unidades, foram estabelecidas as seguintes premissas de que os métodos escolhidos deveriam:

- ser potencialmente aplicáveis em locais de difícil acesso,
- necessitar de pouca infraestrutura,
- apresentar baixo impacto ambiental, e
- apresentar alta capacidade de remediação.

Assim, foram escolhidos para ensaios os métodos de degradação de hidrocarbonetos por oxidação química e bioestimulação, ambos com aplicação *in-situ*.

---

<sup>9</sup> [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/relacao\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp) acessada em Maio 2006.

---

Uma decorrência da escolha de aplicação *in-situ* foi que os insumos adicionados não deveriam formar fase livre separável do solo, ou seja, não poderiam formar plumas as quais poderiam atingir um suposto lençol freático.

A maior parte dos estudos em bancada sobre tratamento de solos contaminados tende a descrever experimentos onde são tratadas lamas, inviabilizando a comparação direta para aplicação. Por exemplo, quanto a descontaminação por fluidos de solo em um “Superfund”, Ellis e Payne concluíram com base em colunas ‘inundadas’, que uma solução aquosa dos tensoativos comerciais Adsse 799 e Hyonic NP-90 seria eficiente na remoção de PCBs (Ellis, Payne, 1985). Porém, Nash, a partir de ensaios *in-situ*, usando a mesma solução, concluiu que a solução proposta não era eficiente e o processo deveria ser descartado para aquele “Superfund” (NASH, 1985).

Também se observou que poucos estudos apresentam comparações sistemáticas da ação de diferentes agentes oxidantes em um mesmo solo contaminado. Assim, os ensaios foram concebidos de forma a comparar a ação dos reagentes oxidantes escolhidos sobre o hidrocarboneto sozinho, e quando em presença de outros contaminantes (contaminação conjunta).

Observou-se ainda que quanto mais antiga for a contaminação do solo, mais difícil é quantificá-la de forma confiável, podendo variar em até 40% dependendo da técnica de analítica utilizada (BRAGATO, 2000; US-EPA, 2006). Desta forma definiu-se que os ensaios seriam feitos em solo recentemente contaminado com concentrações conhecidas de contaminantes modelo.

O benzeno foi escolhido como contaminante a ser tratado, pois está presente em derivados de petróleo, tem alta periculosidade e adsorve fortemente ao solo, o que dificulta sua remoção.

Como contaminantes concomitantes foram escolhidos etanol, e os metais chumbo e cádmio. O etanol foi escolhido por estar presente nas gasolinas brasileiras e, portanto, com alta probabilidade de ocorrer

---

conjuntamente. Já os metais chumbo e cádmio foram escolhidos por terem alto risco de contaminação em áreas impactadas e classicamente serem tratados por métodos de imobilização, enquanto os métodos usados para tratamento de compostos derivados de petróleo tendem a ser de degradação.

Como os tratamentos oxidantes foram originalmente desenvolvidos para a aplicação em efluentes e para maior eficiência normalmente são executados sob pH controlado (BAEZA *et al.*, 2003). Para o tratamento de solos este controle não está consolidado (WATTS *et al.*, 2000) e assim, os ensaios realizados com tratamentos oxidativos nesta tese foram feitos com e sem correção de pH do solo para estudar o efeito da correção de pH.

Para a biorremediação, procurou-se avaliar o efeito da concentração do contaminante sobre o tempo de tratamento, um ponto normalmente citado como importante na literatura (DEL'ARCO, DE FRANÇA, 2001), mas não quantificado para solos brasileiros.

---