



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ECOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA

**Tese de Doutorado**

**BIORREMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM  
HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO – ENFOQUE NA  
APLICAÇÃO DO PROCESSO TERRAFERM<sup>®</sup>**

**Thomas Michael Berger**

Porto Alegre

2005



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ECOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA

**BIORREMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM  
HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO – ENFOQUE NA  
APLICAÇÃO DO PROCESSO TERRAFERM®**

**Thomas Michael Berger**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ecologia, no Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ecologia.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Teresa Raya Rodriguez

Porto Alegre, 14 de fevereiro de 2005.

À minha querida "professora" de Português, CRIS, por me ter trazido para o Brasil e por me ter presenteado com a ANA LAURA.

## AGRADECIMENTOS

Independente do lugar em que nos encontramos, sempre precisamos aquela mão que nos ajuda na construção de alguma coisa maior. Neste sentido, gostaria de agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração desta tese de doutorado. Gostaria de mencionar algumas delas. Agradeço especialmente

À Prof. Dra. Maria Teresa Raya Rodriguez, pela orientação e enorme confiança e por me ter aceito como orientando mesmo não conhecendo meu jeito de trabalhar.

À SAPOTEC LTDA., empresa do Grupo ZECH UMWELT da Alemanha, pela oportunidade de pesquisa, liberação dos dados e pelo apoio técnico e financeiro.

À Fundação de Coordenação e Aperfeiçoamento Técnico - CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos professores, colegas e funcionários do Centro de Ecologia e ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia da UFRGS, pelo apoio recebido durante o curso.

À Refinaria de Paulínia (REPLAN) – PETROBRÁS S/A, nas pessoas do Dr. Luiz Tadeu Furlan e do Eng. Jorge Antônio Mercanti, pela profissionalidade durante o trabalho de campo e a liberação dos dados utilizados nesta tese.

À ESTRE – Empresa de Saneamento e Tratamento de Resíduos Ltda., pelo apoio e pela cooperação durante os trabalhos na Mina de Argila.

À Cibele Sippel, pela amizade e pela imensa contribuição na elaboração desta tese.

À Viviane Todeschini, pela amizade e pela leitura e valiosa discussão.

À minha família na Alemanha, que mesmo, distante me apoiou muito.

Às minhas fofas, Cristiane e Ana Laura, por tudo!!!

## RESUMO

Contaminações de solos com hidrocarbonetos de petróleo são um problema ambiental com abrangência mundial devido à alta demanda de produtos refinados de petróleo. As fontes são múltiplas e estão relacionadas à exploração, produção, armazenamento, transporte, distribuição e à destinação final de petróleo e seus derivados. Hoje o Brasil está iniciando um processo de avaliação e cadastramento de suas áreas contaminadas e, conseqüentemente, está procurando alternativas para a remediação das mesmas. Processos biológicos estão ganhando cada vez mais importância no tratamento, especialmente de solos contaminados com compostos orgânicos. Estes métodos são favorecidos por serem mais limpos, com custos baixos e de mais fácil aplicação em escala industrial. Assim, com o objetivo de verificar a aplicabilidade da biorremediação através do processo Terraferm<sup>®</sup> às condições ambientais do Estado de São Paulo, Brasil, foi realizada a remediação *ex situ* de uma área contaminada com TPH, chamada Mina de Argila na Refinaria de Paulínia – REPLAN da PETROBRÁS S/A, em Paulínia - SP. Foram analisadas dez amostras de solo contaminado em relação aos parâmetros físico-químicos TPH, PAH, BTEX, metais (Cr, Zn, Pb, Ni, Cu, Cd, As, Hg, Fe, Ta), umidade, pH, oxigênio e granulometria. Três amostras com valores médios de TPH foram submetidas a ensaios de coluna para verificação da biotratabilidade do material e para definição de parâmetros de controle do processo em escala industrial. Foram removidos um total de 72.384t de material contaminado. Deste total, 21.050t foram classificadas como resíduo classe II segundo a NBR 10004 e encaminhadas para um aterro sanitário, e 51.334t foram classificadas como resíduo classe I, sendo destinadas à estação de biorremediação das empresas SAPOTEC/ESTRE, em Paulínia - SP. O solo contaminado foi tratado com o processo Terraferm<sup>®</sup>, que visa à otimização dos parâmetros que influenciam diretamente a atividade microbiana necessária para a biodegradação. O tratamento é feito em galpões com piso impermeabilizado e com um sistema de captação e tratamento das emissões geradas durante o processo de biodegradação. Após o pré-tratamento em máquina especial, que consiste na separação dos materiais não-tratáveis, na homogeneização e na adição de material estrutural, o solo contaminado foi colocado em onze pilhas de tratamento. Os fatores chave como o teor de oxigênio, a umidade e os nutrientes foram mantidos nas faixas consideradas ótimas. A caracterização química e o ensaio de coluna comprovaram a biotratabilidade do solo. No

ensaio em coluna, obteve-se taxas de degradação entre 70,2% e 88,6% em 14 dias. Essas taxas altas são explicadas pela composição do TPH que consiste, neste caso, basicamente de n-alcanos e iso-alcanos considerados de fácil degradação biológica. A taxa média de degradação obtida no tratamento das onze pilhas foi de 80,88%, sendo a menor de 54,71% e a maior de 97,97%. Na análise estatística, verificou-se que as médias das concentrações de TPH durante cada período de tratamento diferem significativamente ( $<0,01$ ). O trabalho conclui que o processo Terraferm<sup>®</sup> foi aplicado com sucesso nas condições ambientais do Estado de São Paulo, Brasil. Entretanto, os resultados do tratamento mostram uma alta variabilidade das taxas de degradação nas pilhas, que indica a necessidade de novas pesquisas, especialmente sobre a influência da temperatura no processo.

Palavras Chave: biorremediação, contaminação de solos, TPH, refinaria, tratamento *ex situ*, Terraferm<sup>®</sup>, biopilhas.

## ABSTRACT

Soil contaminations with petroleum hydrocarbons are a worldwide environmental problem due to the high demand for refined petroleum products. Contamination sources are multiple and related to the exploration, production, storage, transportation, distribution, and final disposal of petroleum and its derivatives. Nowadays Brazil is starting to assess and record its contaminated areas and consequently search for alternatives for their remediation. Biological processes are gaining more and more importance, specially in the treatment of soils contaminated by organic compounds. These methods are favored for being cleaner, with lower costs, and more easily applicable to industrial scale. Therefore, with the objective of verifying the applicability of bioremediation to the environmental conditions of São Paulo State, Brazil, the *ex situ* remediation of a contaminated area by TPH was carried out by using the Terraferm<sup>®</sup> process. The area called *Mina de Argila* was located in the Paulínia Refinery – REPLAN, which belongs to PETROBRÁS S/A (the country's leader in the exploration, production, and distribution of petroleum products). Ten samples of contaminated soil were analyzed in relation to the physical-chemical parameters TPH, PAH, BTEX, metals (Cr, Zn, Pb, Ni, Cu, Cd, As, Hg, Fe, Ta), humidity, pH, oxygen and texture. Three samples with average values of TPH were submitted to column tests in order to assess the material biotreatability and define the control parameters of the process on industrial scale. A total of 72,384t of contaminated soil were removed. From this total, 21,050t were classified as class II waste according to NBR 10004 and sent to a landfill, and 51,334t were classified as class I waste and sent to the bioremediation plant of the companies SAPOTEC/ESTRE, in Paulínia – São Paulo State. The contaminated soil was treated with the Terraferm<sup>®</sup> process whose purpose is to optimize the parameters which directly influence the microbial activity necessary for biodegradation. The treatment was carried out in sheds with waterproof floor and a collection and treatment system for the emissions generated in the biodegradation process. After the treatment in a special machine, which consists in separating non-treatable materials, homogenizing, and adding structural material, the soil was placed into eleven treatment piles. The oxygen content, humidity, and nutrients were kept within a range considered optimum. The chemical characterization and the column test proved the soil biotreatability. In the column test, the degradation rates were between 70.2% and 88.6% in 14 days. These high rates are due to the TPH

composition, which in this case basically consists in n-alkenes and iso-alkenes of easy biological degradation. The average degradation rate verified in the treatment of the eleven piles was of 80.88%, the lowest being 54.71% and the highest 97.97%. In the statistical analysis, it was verified that the average concentrations of TPH during each treatment period differ significantly ( $<0.01$ ). The conclusion of this work is that the Terraferm<sup>®</sup> process was successfully applied to the environmental conditions of São Paulo State. However, the treatment results show a high variability in the degradation rates of the piles, which indicates the need for further research, specially on the influence of temperature on the process.

Keywords: bioremediation, soil contamination, TPH, refinery, ex-situ treatment, Terraferm<sup>®</sup>, biopile.



## ZUSAMMENFASSUNG

Bodenkontaminationen durch Mineralölkohlenwasserstoffe sind ein weltweites Umweltproblem. Die Kontaminationsquellen stehen im Zusammenhang mit Förderung, Lagerung, Transport, Verteilung und Endlagerung von Erdöl und Erdölprodukten. Brasilien beginnt zurzeit einen Prozess der Altlastenerfassung und -erkundung und in Konsequenz dessen auch die Suche nach geeigneten Sanierungstechniken. Biologische Prozesse spielen eine immer stärkere Rolle insbesondere bei der Sanierung von Bodenkontaminationen mit organischen Substanzen. Diese Prozesse gelten als "ökologisch korrekter" und sind im Vergleich mit anderen Techniken mit geringeren Kosten und technischem Aufwand durchführbar. Ziel dieser Arbeit war es, die Anwendungsmöglichkeiten der biologischen Bodensanierung mittels des Terraferm<sup>®</sup> Verfahrens unter den Umweltbedingungen des Bundesstaates São Paulo, Brasilien zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurde der Boden einer MKW-kontaminierte Fläche (Mina de Argila) in der Raffinerie REPLAN der PETROBRÁS S/A in Paulínia -SP ausgekoffert. Es wurden zehn Bodenproben in Bezug auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften MKW, PAK, BTEX, Metalle (Cr, Zn, Pb, Ni, Cu, Cd, As, Hg, Fe, Ta), Wassergehalt, pH, Korngröße analysiert. Drei Proben mit durchschnittlichen MKW-gehalten wurden zur Überprüfung der biologischen Sanierbarkeit und der Bestimmung der Kontrollparameter für den späteren Sanierungsdurchführung Säulenversuchen unterzogen. Insgesamt wurden 72.384t kontaminierten Bodens ausgekoffert, wovon 21.050t der Abfallklasse II (nach NBR 10004) zugeordnet wurden und direkt auf eine Mülldeponie verbracht wurden. Es wurden 51.334t der Abfallklasse 1 in die Bodenreinigungsanlage der Firmen SAPOTEC/ESTRE in Paulínia - SP mittels des Terraferm<sup>®</sup> Verfahrens behandelt. Dieses Verfahren ist darauf ausgelegt, alle für den biologischen Abbau nötigen Prozessparameter im Optimum zu halten. Die Behandlung erfolgt in Hallen auf versiegeltem Untergrund und die dabei freigesetzten Schad- und Geruchsstoffe werden gefasst und einer Abluftreinigung zugeführt. Nach der Vorbehandlung (Aussortierung von Störstoffen, Zugabe von Strukturmaterial, Durchmischung) mittels speziellem Aufbereitungsaggregat wurden insgesamt elf Behandlungsmieten aufgesetzt. Der Sauerstoffgehalt, Bodenfeuchte und Nährstoffgehalte wurden im Optimalbereich gehalten. Die Analysen und die Säulenversuche bestätigten die biologische Sanierbarkeit des Bodens. Die Abbauraten in den Säulenversuchen lagen

zwischen 70,2% und 88,6% in 14 Tagen. Diese hohen Abbauraten lassen sich durch die Zusammensetzung der MKW begründen, die sich hauptsächlich aus gut abbaubaren n-Alkanen und iso-Alkanen bestehen. Die durchschnittliche Abbaurate bei den elf Behandlungsmieten lag bei 80,88%, wobei die niedrigste bei 54,71% und die höchste Abbaurate bei 97,97% lagen. Die statistische Auswertung ergab, dass sich die Mittelwerte der MKW-gehalte während der Behandlung signifikant voneinander unterscheiden ( $<0,01$ ). Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche bestätigen den erfolgreichen Einsatz des Terraferm<sup>®</sup> Verfahrens unter Umweltbedingungen des Bundesstaates São Paulo, Brasilien. Die starke Variabilität der Abbauraten in den Behandlungsmieten deutet aber auf einen weiteren Forschungsbedarf, insbesondere hinsichtlich des Temperatureinflusses, hin.

Schlagworte: Biologische Bodenreinigung, Bodenkontamination, MKW, Raffinerie, ex situ, Terraferm<sup>®</sup> Verfahren, Mietentechnik

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AC</b> – Área contaminada, definida segundo a CETESB (1999)	<b>Ni</b> – Níquel
<b>APMax</b> – áreas agrícolas e áreas de proteção máxima, lista da CETESB (CETESB, 2001)	<b>ORG</b> – Substâncias capazes de liberar oxigênio ( <i>Oxygen Release Compounds</i> )
<b>As</b> – Arsênio	<b>P</b> – Fósforo
<b>BTEX</b> – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos	<b>PAH</b> – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos ( <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> )
<b>C</b> – Carbono	<b>Pb</b> – Chumbo
<b>Cd</b> – Cádmio	<b>pH</b> – Potencial Hidrogeniônico
<b>CETESB</b> – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental	<b>REDUC</b> – Refinaria de Duque de Caxias, Campos Elísios - RJ
<b>Cr</b> – Cromo	<b>REPLAN</b> – Refinaria de Paulínia, Paulínia - SP
<b>Cu</b> – Cobre	<b>S</b> – Valor de referência
<b>Cwa</b> – Classe de clima mesotérmico, tropical de altitude, segundo Köppen	<b>SMS</b> – Setor de Meio Ambiente e Segurança
<b>EUA</b> – Estados Unidos da América	<b>SP</b> – São Paulo
<b>Fe</b> – Ferro	<b>SVE</b> – Extração de Vapores do Solo ( <i>Soil Vapor Extration</i> )
<b>GC-MS</b> – <i>Gas Chromatographers Mass Spectrometry</i>	<b>T</b> – Valor de alerta
<b>GLP</b> – Gás Liquefeito de Petróleo	<b>Ta</b> – Tálíio
<b>Hg</b> – Mercúrio	<b>TPH</b> – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo ( <i>Total Petroleum Hydrocarbons</i> )
<b>I</b> – Valor de intervenção	<b>USEPA</b> – <i>United States Environmental Protection Agency</i>
<b>MA</b> – Mina de Argila	<b>VOC</b> – Compostos Orgânicos Voláteis ( <i>Volatile Organic Compounds</i> )
<b>MNA</b> – Atenuação Natural ( <i>Monitored Natural Attenuation</i> )	<b>Zn</b> – Zinco
<b>N</b> – Nitrogênio	
<b>NBR</b> – Norma Brasileira de Referência	

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Classificação dos hidrocarbonetos de acordo com a estrutura e o grau de saturação, segundo LFUG (2000).....	6
<b>Figura 2</b> – Interações de contaminantes orgânicos no ambiente, adaptado de Semple <i>et al.</i> (2001).....	9
<b>Figura 3</b> - Diferentes formas físicas de contaminantes orgânicos no solo, segundo Volkering <i>et al.</i> (1998).....	10
<b>Figura 4</b> – Fluxograma do plano de trabalho desenvolvido na área da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. Em marrom está representada a etapa de ensaio piloto, em verde, a etapa de tratamento na estação de biorremediação e, em laranja, a etapa de gerenciamento do solo contaminado e caracterização final da área. ....	21
<b>Figura 5</b> – Localização da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP.....	22
<b>Figura 6</b> – Fotografia aérea da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, março de 2003. ....	23
<b>Figura 7</b> – Área contaminada na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. Detalhe para o tonel com produto derramado, agosto de 2002.....	25
<b>Figura 8</b> – Material contaminado depositado em camadas na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, dezembro de 2002. ....	26
<b>Figura 9</b> – Detalhe da escavação mostrando a deposição em camadas na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, dezembro de 2002.....	26
<b>Figura 10</b> – Localização da área contaminada na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, adaptado de Kiang <i>et al.</i> (2003). ....	27
<b>Figura 11</b> – Temperatura média para o ano de 2003, dados da estação meteorológica de superfície da REPLAN, Paulínia – SP.....	30
<b>Figura 12</b> – Evaporação e pluviosidade média para o ano de 2003, dados da estação meteorológica de superfície da REPLAN, Paulínia – SP. ....	30
<b>Figura 13</b> – Umidade relativa para o ano de 2003, dados da estação meteorológica de superfície da REPLAN, Paulínia – SP.....	31
<b>Figura 14</b> – Vista externa da estação de biorremediação das empresas SAPOTEC LTDA. e ESTRE LTDA., Paulínia – SP, dezembro 2002.....	32
<b>Figura 15</b> – Localização dos pontos de sondagens para classificação química do solo contaminado na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. ....	34
<b>Figura 16</b> – Amostragem de solo para caracterização química, na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. Detalhe dos pontos de sondagens, agosto de 2002. ....	35

<b>Figura 17</b> – Ensaio de coluna realizado nas amostras de solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, laboratório da UMWELTSCHUTZ NORD GMBH, Alemanha, setembro de 2002.....	37
<b>Figura 18</b> – Escavação e destinação do solo contaminado removido da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, janeiro de 2003. ....	39
<b>Figura 19</b> – Localização dos pontos de sondagens para classificação final da área remediada na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. ....	40
<b>Figura 20</b> – Diagrama fotográfico do processo Terraferm <sup>®</sup> aplicado ao solo contaminado na estação de biorremediação, Paulínia – SP. ....	43
<b>Figura 21</b> – Diagrama esquemático do processo Terraferm <sup>®</sup> aplicado ao solo contaminado na estação de biorremediação, Paulínia – SP. ....	44
<b>Figura 22</b> – Máquina para homogeneização do solo contaminado (“toupeira”) utilizada na estação de biorremediação das empresas SAPOTEC LTDA. e ESTRE LTDA., Paulínia – SP. ....	45
<b>Figura 23</b> – Vista esquemática plana da pilha de tratamento montada na estação de biorremediação, Paulínia – SP, com a intercalação dos pontos de amostragem.....	46
<b>Figura 24</b> – Vista esquemática lateral da pilha de tratamento montada na estação de biorremediação, Paulínia – SP, com a intercalação dos pontos de amostragem.....	46
<b>Figura 25</b> – Análise granulométricas das amostras do solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, utilizadas para o ensaio de coluna. ....	54
<b>Figura 26</b> – Concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) durante o ensaio de coluna, nas amostras de solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. ....	55
<b>Figura 27</b> – Vista da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, após a remoção do solo contaminado, junho de 2003. ....	56
<b>Figura 28</b> – Frequência de ocorrência dos parâmetros alumínio, fenóis, ferro e manganês, acima dos valores da listagem 8 (NBR 10004 - ABNT, 1987), nas amostras de solo para caracterização final da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. ....	58
<b>Figura 29</b> – Concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) nas onze pilhas de biorremediação do solo contaminado escavado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. ....	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Avaliação das taxas de degradação de contaminantes após três semanas de ensaio de coluna relacionadas ao possível sucesso da aplicação de um tratamento biológico em escala industrial, segundo Hoffmann & Viedt (1998). .....	13
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros e métodos utilizados nas análises das amostras de solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. ....	33
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros e métodos utilizados nas análises das amostras de solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, para montagem do ensaio de coluna. ....	37
<b>Tabela 4</b> – Concentrações dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos (BTEX) e dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) das amostras para caracterização química do solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, e os respectivos valores de referência, de alerta e de intervenção industrial da Lista da CETESB (CETESB, 2001). ....	51
<b>Tabela 5</b> – Concentrações dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) das amostras para caracterização química do solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, e os respectivos valores de referência, de alerta e de intervenção industrial da Lista da CETESB (CETESB, 2001). Em negrito, os compostos que formam $\Sigma$ de 10 PAH. ....	52
<b>Tabela 6</b> – Concentrações dos metais nas amostras para caracterização química do solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, e os respectivos valores de referência, de alerta e de intervenção industrial da Lista da CETESB (CETESB, 2001). ....	53
<b>Tabela 7</b> – Taxa de degradação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) nas amostras de solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, submetidas ao ensaio de coluna. ....	55
<b>Tabela 8</b> – Valores médios e amplitude de variação das concentrações dos parâmetros benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos (BTEX) e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) nas amostras de solo para caracterização final da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, e os respectivos valores de referência, alerta e intervenção industrial da Lista da CETESB (CETESB, 2001). ....	57
<b>Tabela 9</b> – Taxa de degradação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) das pilhas em 30, 60 e entre 30 e 60 dias de tratamento na estação de biorremediação em Paulínia – SP. ....	59

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>3</b>
1.1	Hidrocarbonetos totais de petróleo - TPH .....	6
1.2	Conceitos básicos de biorremediação .....	8
1.3	Técnicas de remediação para solos contaminados com TPH .....	13
1.4	Técnicas de biorremediação <i>ex situ</i> .....	15
<b>2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>Material e métodos .....</b>	<b>20</b>
3.1	Área de estudo .....	20
3.1.1	Histórico da contaminação .....	24
3.1.2	Geomorfologia e geologia .....	28
3.1.3	Condições climáticas .....	29
3.2	Estação de biorremediação .....	31
3.3	Ensaio piloto .....	32
3.3.1	Caracterização química do solo .....	32
3.3.2	Ensaio de coluna .....	36
3.4	Gerenciamento do solo contaminado e caracterização final .....	37
3.5	Tratamento na estação de biorremediação.....	41
3.5.1	Amostragem para acompanhamento da biorremediação.....	45
3.6	Valores de referência .....	47
<b>4</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>49</b>
4.1	Ensaio piloto .....	49
4.1.1	Caracterização química do solo .....	49
4.1.2	Ensaio de coluna .....	54
4.2	Gerenciamento do solo contaminado e caracterização final .....	56
4.2.1	Gerenciamento do solo contaminado .....	56
4.2.2	Caracterização final .....	56
4.3	Tratamento na estação de biorremediação.....	58
<b>5</b>	<b>Discussão .....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>Sugestões.....</b> Erro! Indicador não definido.	
<b>8</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>76</b>

## 1 Introdução

Nos últimos 200 anos, houve mundialmente um rápido crescimento da população, resultando numa demanda cada vez maior de combustíveis e de produtos químicos como fertilizantes, pesticidas e farmacêuticos utilizados para manter e melhorar a qualidade de vida. Muitos destes produtos foram lançados no ar, no solo e na água, representando desta forma um risco potencial ao meio ambiente.

Conforme Yeung *et al.* (1997), contaminações de solo com hidrocarbonetos de petróleo tornaram-se um problema mundial na metade dos anos 80. Fontes de contaminação com Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH – *Total Petroleum Hydrocarbons*) estão relacionadas com a exploração, a produção, o armazenamento, o transporte, a distribuição e a destinação final de petróleo e seus derivados. Exemplos bem conhecidos destas fontes são postos de gasolina, refinarias e pólos petroquímicos. Trindade *et al.* (2002) referem-se no seu trabalho aos freqüentes acidentes e vazamentos de petróleo no Brasil. Mesquita (2004) escolheu como área de estudo para a verificação de técnicas de remediação, entre outras, a de bioremediação de compostos orgânicos, a Baía de Guanabara no Rio de Janeiro. O autor menciona:

[...] “o descaso nos lançamentos e vazamentos de hidrocarbonetos de petróleo na região da Ilha do Governador, onde se encontra um dos mais antigos locais de estocagem de uma distribuidora de combustíveis na Praia da Ribeira. Outro local é a região de Duque de Caxias, onde foi instalada a Refinaria de Duque de Caxias e outras empresas petroquímicas”.

Segundo Bosco (2002), o Brasil era, no ano 2001, o 15<sup>o</sup> maior produtor de petróleo no mundo e o primeiro na América Latina. A PETROBRÁS S/A, como maior empresa da indústria petrolífera no Brasil, contribui para estes números através da operação de suas 16 refinarias e das 100 plataformas de produção, assim como através dos seus 27.000 km de óleo-gasodutos e dos mais de 5.000 postos de serviço (PETROBRÁS, 2004). Estes fatos mostram a importância da produção e do processamento de derivados de petróleo no Brasil. Indústrias deste porte devem ser vistas como potencialmente poluidoras, seja através da produção de compostos perigosos, acidentes ou destinação inadequada dos resíduos gerados.



As áreas contaminadas são áreas que apresentam quatro problemas principais: riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades (SÁNCHEZ, 1998). Área contaminada (AC) é definida segundo a CETESB (1999) como:

[...] “uma área onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados armazenados, enterrados ou infiltrados, e que determina impactos negativos sobre os bens a proteger”.

A Alemanha tinha em outubro de 2000 um número total de 362.689 ACs cadastradas (BMBF, 2000). Como a Alemanha, vários outros países industrializados têm hoje cadastros de ACs, onde são registrados dados referentes ao tipo e ao grau de contaminação, o risco ambiental e a necessidade de medidas corretivas. A CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - Agência Ambiental do Estado de São Paulo, é o primeiro órgão de controle ambiental na América Latina a possuir um sistema organizado de gerenciamento de ACs. Em maio de 2002, a CETESB divulgou a existência de 255 ACs no Estado de São Paulo, em outubro de 2003, apresentou uma lista com 727 ACs e, em novembro de 2004, a lista foi novamente atualizada, totalizando 1.336 ACs (CETESB, 2004). O Brasil está iniciando um processo de institucionalização da questão ambiental. As Agências Estaduais de Proteção Ambiental estão exigindo o licenciamento ambiental em indústrias, postos de gasolina e outros. Em consequência disto, são realizadas avaliações ambientais do solo e da água subterrânea e instalados sistemas de monitoramento. Com isto, o número das ACs registradas deve crescer rapidamente nos próximos anos.

No ano de 1999, a CETESB publicou o “*Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*” e, em 2001, o “*Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrâneas no Estado de São Paulo*”, ambos com o objetivo de fornecer subsídios para avaliação de ACs. O primeiro fornece informações para a avaliação ambiental de áreas potencialmente contaminadas e o segundo estabelece valores orientadores para estas avaliações. Até o presente momento, estes valores são os únicos publicados por autoridades brasileiras. Na prática da avaliação ambiental, os

resultados ainda são comparados com a Lista Holandesa (VROM; 1994, 2000) e paralelamente com os valores estabelecidos pela CETESB (CETESB, 2001).

Para a classificação de resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, aplica-se a NBR 10004 de 1987 (ABNT, 1987), que foi modificada em novembro de 2004. Esta norma estabelece valores visando à destinação final dos resíduos. Até o presente momento, não há, no Brasil, valores estabelecidos para a reutilização dos resíduos ou dos solos contaminados após o tratamento.

A Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (OECD, 1994) define a biotecnologia ambiental como “a tecnologia chave para evitar, encontrar e eliminar danos ambientais”. Da mesma forma, a *Agenda 21* da conferência no Rio de Janeiro destaca a importância da biotecnologia e prevê colaboração internacional na pesquisa e na aplicação de técnicas biológicas.

Conforme Yeung *et al.* (1997), processos biológicos estão ganhando mundialmente cada vez mais importância no tratamento de solos, especialmente aqueles contaminados com compostos orgânicos. Estes métodos são favorecidos por serem mais limpos, com custos baixos e de mais fácil aplicação em grande escala.

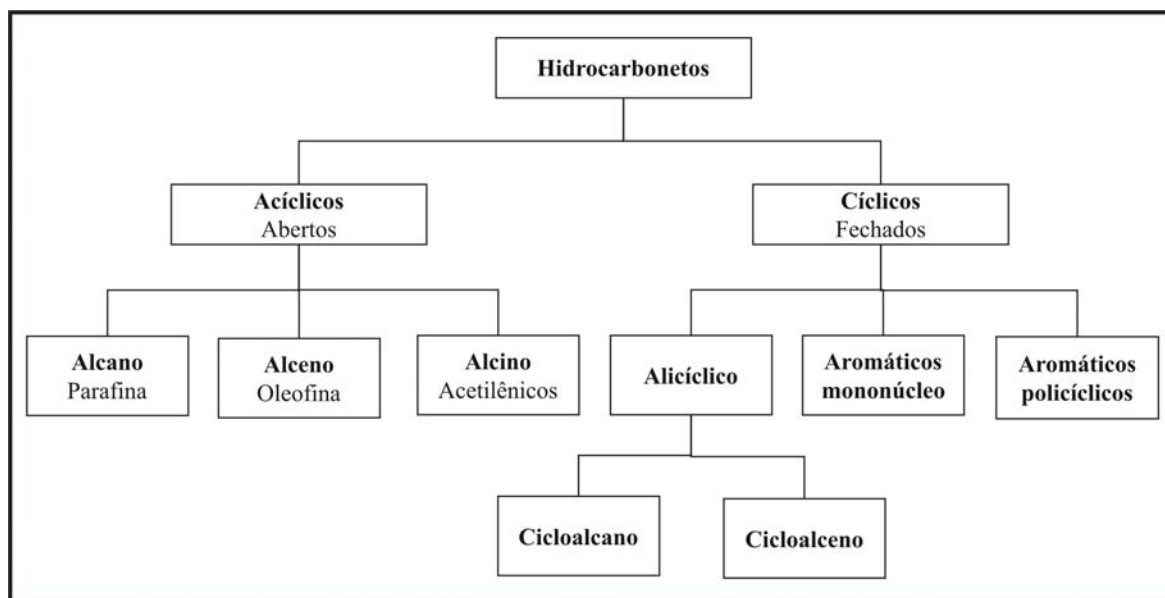
Processos biológicos baseiam-se na capacidade dos microrganismos (bactérias, fungos e leveduras) de metabolizar os contaminantes em substâncias inofensivas para os seres humanos e a natureza, sendo objeto de pesquisas laboratoriais desde os anos 60. A partir dos anos 80, foram desenvolvidas e aplicadas, baseadas nestes estudos, técnicas de biorremediação para o tratamento de solos, água subterrânea e ar. (HOFFMANN & VIEDT, 1998). De acordo com Jorgensen *et al.*(2000), técnicas de biorremediação são amplamente reconhecidas para o tratamento de áreas quimicamente contaminadas e vários processos são aplicados em escala industrial na Europa, Canadá e EUA. O tratamento biológico é atualmente o processo mais usado na remediação de solos contaminados com compostos orgânicos (MARGESIN *et al.*, 2000; SEMPLE *et al.*, 2001). Segundo Schulz-Berendt (1999), a biorremediação tem nos próximos 10 anos uma grande possibilidade de expansão internacional.

Até o ano 2000, não havia registros, nos órgãos ambientais brasileiros, de planos de remediação através de técnicas *ex situ* de tratamento em biopilhas, ou seja, tratamento biológico após remoção de solos contaminados.

Hoje todos os compostos orgânicos são, a princípio, biodegradáveis, mas a degradação pode ser impossibilitada devido a fatores abióticos. Sendo assim, várias áreas estão contaminadas e não poderão se auto-regenerar sem medidas corretivas.

### 1.1 Hidrocarbonetos totais de petróleo - TPH

Hidrocarbonetos de petróleo são derivados de petróleo, como, por exemplo, gasolina, óleo diesel, óleo combustível, óleo lubrificante, entre outros. Eles abrangem um espectro muito grande de substâncias, que podem ser agrupadas segundo a sua estrutura (linear, ramificada, cíclica) e o seu grau de saturação, isto é, a diferenciação segundo a existência de ligações simples, duplas ou triplas entre os átomos carbono (alcanos, alcenos, alcinos (Figura 1).



**Figura 1** – Classificação dos hidrocarbonetos de acordo com a estrutura e o grau de saturação, segundo LFUG (2000).

Para poder descrever a sua presença em solos contaminados, estes compostos são analisados e descritos em forma de um parâmetro único, chamado Hidrocarbonetos

Totais de Petróleo (TPH). Para este fim, são aplicados diferentes métodos de análise, porém nenhum destes métodos é capaz de abranger todo o espectro de hidrocarbonetos contidos no petróleo. Os métodos disponíveis diferenciam-se quanto à forma da extração dos hidrocarbonetos do solo, à forma de filtração e ao método de detecção instrumental. Já que o parâmetro TPH expressa a concentração de hidrocarbonetos, o seu valor é restrito ao método de análise. Por exemplo, a ISO/TR 11046 abrange as cadeias de C<sub>10</sub> a C<sub>40</sub> e a USEPA 8270, as cadeias de C<sub>11</sub> a C<sub>36</sub>. Caso o parâmetro TPH de uma mesma amostra de solo seja analisado através de dois métodos distintos, os resultados podem diferir sem que necessariamente existam erros nas análises. Para a interpretação dos resultados, é importante conhecer as possibilidades e os limites do método aplicado (HUPE, 1998).

O petróleo e seus derivados são misturas químicas complexas, conseqüentemente, não há um único método apropriado para analisar e determinar todos os tipos de contaminações no solo. Alguns métodos são apropriados para comparar a existência da gasolina no solo, enquanto outros são indicados para contaminações “mais pesadas” com querosene ou com óleo diesel (WEISMANN *et al.*, 1998). Certos métodos abrangem mais alguns tipos de hidrocarbonetos do que outros porque trabalham com técnicas de extração mais agressivas ou usam solventes mais eficazes. Outros métodos podem ser influenciados pelos compostos orgânicos naturais do solo, que exigem, então, medidas diferenciadas para filtração do extrato. Se o método de análise não for determinado por especificação do órgão ambiental ou do contrato referente à remediação, deve-se avaliar caso a caso para a escolha do método mais indicado.

Levando em conta este fato, os resultados das análises de TPH podem ser avaliados em relação a três aspectos:

- existência ou não de contaminação de petróleo,
- caracterização da contaminação, por exemplo, contaminação com gasolina, óleo diesel, querosene ou óleo lubrificante,
- acompanhamento do processo de remediação.

Sempre que for detectada uma contaminação do solo com petróleo ou seus derivados, é necessário realizar, além de análises de TPH, análises referentes aos compostos tóxicos, tais como Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH – *Polycyclic Aromatic*

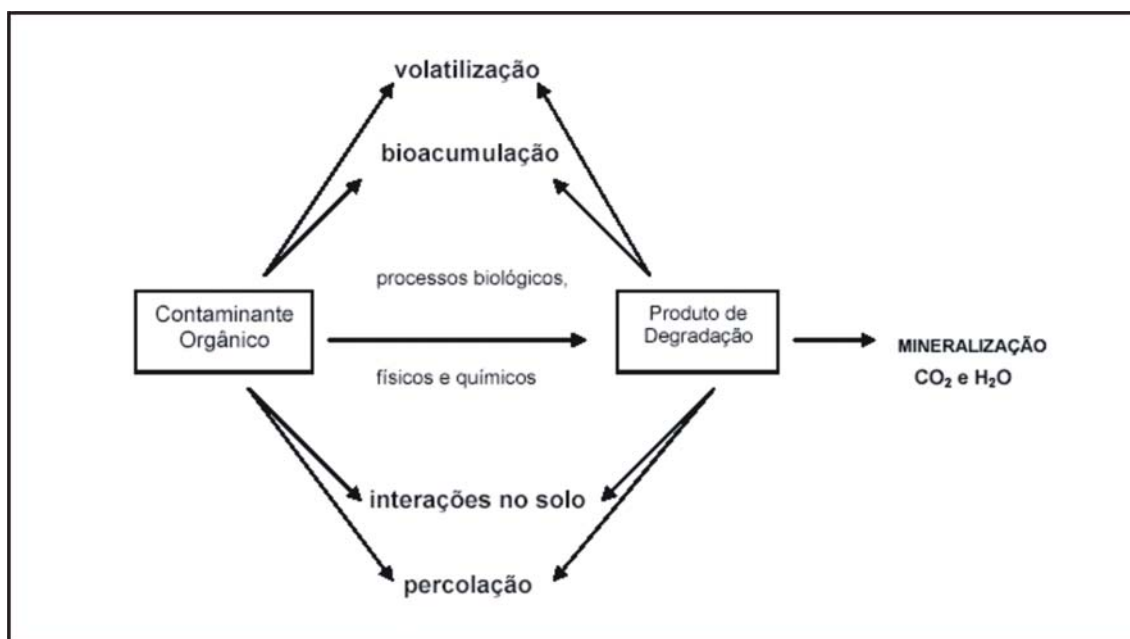
*Hydrocarbons*) e Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX). Somente com estas informações podem ser feitas afirmações sobre um possível risco ambiental (WEISMANN *et al.*, 1998).

## **1.2 Conceitos básicos de biorremediação**

Conforme Hoffmann & Viedt (1998), o objetivo da biorremediação não é primeiramente a diminuição da concentração abaixo dos valores limites, mas sim a redução do potencial de risco de maneira eficaz e com custos economicamente viáveis.

A biodegradação de compostos orgânicos, especialmente a de TPH, é amplamente descrita na literatura, sendo a degradação aeróbica a mais comum (KONING, 2002; FRITSCHÉ, 1999; COOKSON, 1995). O tratamento biológico de solos contaminados tem como fundamento a capacidade dos microrganismos de transformar contaminantes orgânicos, no caso ideal, em CO<sub>2</sub>, água e biomassa, sendo essa transformação chamada de mineralização. Também existe a possibilidade de uma degradação parcial, na qual o contaminante tóxico não é degradado por completo. Em alguns casos, os metabólitos são de mais fácil degradação do que a substância original (“bom metabólito”), em outros casos, acontece uma transformação em metabólitos de maior toxicidade (metabólitos *dead-end*) (SCHLEGEL, 1985; PHILLIPS *et al.*, 2000).

A Figura 2 mostra os principais destinos de contaminantes orgânicos e seus metabólitos na interação com o ambiente, podendo incluir volatilização, biodegradação, transferência para organismos, ligações entre as partículas do solo e percolação para o lençol freático.

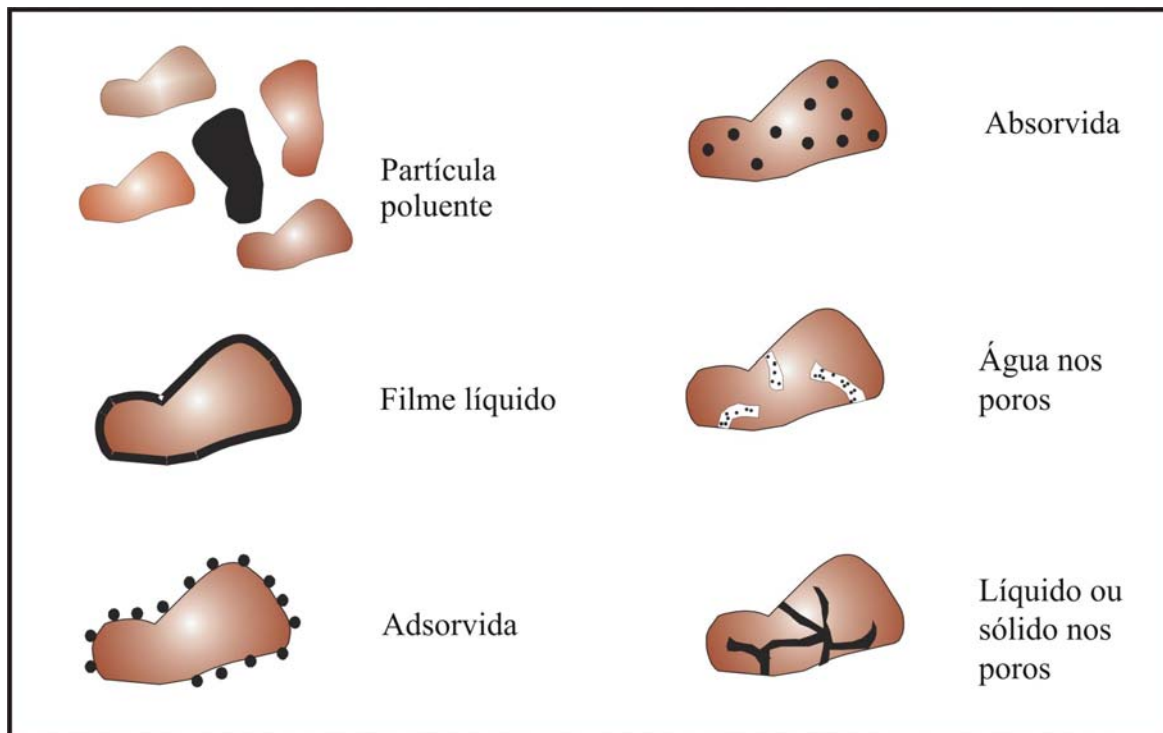


**Figura 2** – Interações de contaminantes orgânicos no ambiente, adaptado de Semple *et al.* (2001).

Koning (2002) ressalta a importância dos fatores ambientais abióticos, tais como a textura do solo, o teor de oxigênio, a umidade, a temperatura, o teor de nutrientes e o pH, para o sucesso da biorremediação.

Os solos são caracterizados por uma alta variação de suas propriedades físicas e químicas, tanto na distribuição horizontal quanto vertical. Elektorowicz (1993) destaca a importância da textura e da porosidade do solo para o sucesso da biorremediação, já que os mesmos influenciam diretamente a densidade e a permeabilidade e assim no comportamento dos gases e da água no solo. Solos arenosos podem ser tratados mais facilmente do que solos com frações mais finas (silte e argila). A textura também influencia a capacidade de retenção dos contaminantes, uma vez que solos argilosos são capazes de reter, através de adsorção, mais contaminantes do que solos arenosos (SCHEFFER *et al.*, 1998).

A Figura 3 mostra as formas físicas de contaminantes orgânicos no solo, segundo Volkering *et al.* (1998).



**Figura 3** - Diferentes formas físicas de contaminantes orgânicos no solo, segundo Volkering *et al.* (1998).

A maioria dos hidrocarbonetos contidos no petróleo é transformada na presença de oxigênio, através do processo aeróbico. Conforme Fritsche (1999), a degradabilidade depende da estrutura química, como, por exemplo, os n-alcenos são facilmente degradáveis via aeróbica. Hupe *et al.* (1999) mostraram, através de pesquisas laboratoriais, que a velocidade da biodegradação de TPH no solo diminui significativamente quando as concentrações de oxigênio estão abaixo de 1% do volume.

A umidade do solo influencia diretamente as suas propriedades físicas, como a capacidade de aeração, a compactabilidade, a plasticidade e a consistência, influenciando assim a sua aptidão para biorremediação (SCHEFFER *et al.*, 1998; BLUME, 1992). Koning (2002) menciona a importância da capacidade de aeração do solo a ser tratado, que diminui drasticamente com o aumento do teor de água. Com este aumento, os macroporos ( $>50\mu\text{m}$ ) são preenchidos cada vez mais até formarem um filme de água, podendo impossibilitar o transporte de oxigênio no solo. Warrelmann (2000) estabelece para a umidade um valor máximo de 30% como aceitável para a biorremediação em pilhas. Acima deste valor, são necessárias medidas para diminuir a

umidade do material, por exemplo, adição de pó de pedra ou drenagem do material. Segundo Cookson (1995), a umidade ideal para o tratamento está entre 12 e 16% (“umidade natural”). Isto equivale a cerca de 60% da capacidade máxima de retenção de água, dependendo do tipo de solo.

A temperatura influencia tanto nas propriedades físicas dos contaminantes contidos no solo, quanto na atividade biológica dos microrganismos. Conforme Koning (2002), são as temperaturas mais altas, a princípio, as mais vantajosas, já que a solubilidade dos contaminantes e a biodisponibilidade dos compostos orgânicos aumentam.

O aumento da temperatura leva também ao aumento da solubilidade do TPH na água do solo e, conseqüentemente, ao aumento da sua disponibilidade biológica. Ao mesmo tempo, a atividade microbiana é estimulada, e a taxa de reação aumenta. Ambos os efeitos levam a uma degradação mais rápida e abrangente do TPH (SEMPLE *et al.*, 2001). Ainda quanto à temperatura, deve-se ressaltar que esta aumenta o efeito da volatilização dos compostos voláteis (*stripping*).

Os microrganismos podem ser classificados, segundo seu ótimo de temperatura de crescimento, em microrganismos psicrófilos (<20°C), mesófilos (20 - 42°C), termotolerantes (até 50°C), termófilos (40 - 70°C) e hipertermófilos (85 - 110°C) (SCHLEGEL, 1985; FEITKENHAUER *et al.*, 1996; MARGESIN & SCHINNER, 2001).

O tratamento de solos contaminados com TPH sob condições mesofílicas é aplicado com sucesso há muitos anos na remediação de ACs (DOTT & STEIOF, 1994; MUELLER *et al.*, 1996). Numerosas espécies de microrganismos com capacidade de degradação de TPH sob condições de temperatura mesofílica puderam ser isoladas e caracterizadas. Observou-se que um aumento da temperatura de tratamento incrementa a biodegradação e que, abaixo de 10°C, a velocidade da degradação diminui (PALITTAPONGARNPIM *et al.*, 1998; HUPE, 1998; MARGESIN & SCHINNER, 2001). Tamburini *et al.* (1997) recomendam o ajuste da temperatura de tratamento em 40°C. Neste sentido, o clima brasileiro, com temperaturas elevadas, pode trazer vantagens no ajuste deste importante fator para a biorremediação. Existem, porém, pesquisas que mostram que a degradação biológica pode cair quando a temperatura



ultrapassa o valor ótimo (URAZEE *et al.*, 1997). Os estudos sobre a transformação do TPH em ambientes com condições termofílicas são ainda escassos. Alguns destes estudos mostram que a remediação de TPH em ambientes com condições termofílicas, usando o processo de biopilha, pode ser realizada com sucesso (FEITKENHAUER *et al.*, 1996). A maior vantagem da condução termofílica no processo é a aceleração da transformação dos contaminantes e, conseqüentemente, o aumento da eficiência do método.

Os microrganismos necessitam de carbono, nitrogênio e fósforo (C, N, P) para a formação de sua biomassa. Dependendo da composição das células, a relação de **C:N:P** é de **100–200:10–30:1** (SCHLEGEL, 1985). O valor ótimo do teor de nutrientes para a biorremediação, que se encontra descrito na literatura, varia para a relação **C:N** entre **10:1** (ATLAS, 1988) e **30:1** (HUPE, 1998). Nos trabalhos práticos de remediação, encontra-se recomendações da relação **C:N:P** de **100:5:1** (BMBF, 2000). Para concentrações altas de contaminações com compostos orgânicos, esta relação de **C:N:P** não pode ser ajustada, uma vez que a quantidade de carbono é muito alta e a adição de nitrogênio e de fósforo nessas proporções poderia levar a uma salinização do solo (SEMPLE *et al.*, 2001). Devido aos altos custos para o incremento com nutrientes e à disponibilidade natural dos mesmos no solo a ser tratado, a necessidade da aplicação de nutrientes é avaliada com bastante cautela.

O ajuste e a manutenção do pH durante o processo de biorremediação é importante, já que a maioria dos microrganismos desenvolvem-se melhor com pH 7,0. Hoffmann & Viedt (1998) reportam que na literatura um pH na faixa de 5,5 - 8,5 é dado como ótimo para a biodegradação de TPH em solos.

Para avaliar as possibilidades de biorremediação do solo, deve ser feita uma caracterização prévia do solo a ser tratado, englobando os parâmetros químicos de interesse, as propriedades físicas e biológicas do solo. Nos casos de contaminação com concentrações elevadas ou na existência de fatores desfavoráveis a uma remediação, tais como solo fino ou teor de metais pesados elevados, deve ser executado um ensaio em escala piloto. DECHEMA (1992) recomenda ensaios em coluna para a verificação da aplicabilidade de técnicas *ex situ*, como, por exemplo, biopilhas e biorreatores.

Hoffmann & Viedt (1998) mencionam a importância de ensaios em coluna e a análise química das concentrações durante a execução dos mesmos. A Tabela 1 mostra as taxas de degradação relacionadas com o possível sucesso de medidas de biorremediação.

**Tabela 1** - Avaliação das taxas de degradação de contaminantes após três semanas de ensaio de coluna relacionadas ao possível sucesso da aplicação de um tratamento biológico em escala industrial, segundo Hoffmann & Viedt (1998).

Taxa de degradação (%)	Expectativa de sucesso
10	-
20 - 30	(-)
40 - 50	(+)
50 - 60	+
> 60	++

Sucesso da remediação: ++ muito bom, + bom, (+) reduzido, (-) desfavorável, - ruim.

### 1.3 Técnicas de remediação para solos contaminados com TPH

Na remediação de ACs, podem ser aplicados diferentes processos. A princípio, pode se diferenciar duas idéias básicas: medidas passivas ou medidas ativas. Medidas passivas visam a evitar o espalhamento dos contaminantes através do ar ou da água e inibir assim a via de exposição para o meio ambiente. Medidas como barreiras hidráulicas e encapsulamento são, para a área contaminada, somente uma solução temporariamente limitada. Em comparação, o objetivo das medidas ativas é a retirada ou a eliminação dos contaminantes das ACs até um limite aceitável. Para este fim, os contaminantes são eliminados diretamente do solo ou são separados da matriz do solo e tratados separadamente (COOKSON, 1995).

As medidas de descontaminação são diferenciadas em processos *in situ* e *ex situ*. Os processos *in situ* tratam os contaminantes no local e diretamente no solo, evitando assim a escavação do mesmo. Quando há escavação do solo e tratamento externo, é denominado remediação *ex situ*. Neste caso, diferencia-se ainda entre tratamento diretamente no local (*on-site*) e tratamento numa estação de tratamento (*off-site*).

Para ambos, tratamento *in situ* e *ex situ*, há disponibilidade de processos biológicos, físico-químicos e térmicos. Na seqüência dos tipos de tratamento **biológico – físico-químico – térmico** há um aumento na demanda de energia necessária para o processo. Com isto aumenta, de um lado, o possível sucesso da remediação e, do outro lado, aumenta também o impacto sobre as propriedades físico-químicas do solo, diminuindo assim as possibilidades de reaproveitamento de solo tratado *ex situ* (KONING *et al.*, 2000).

Medidas *in situ* com aplicação de processos biológicos são baseadas no potencial dos microrganismos autóctones para degradar os contaminantes. Isto pode ser usado para eliminar de forma não agressiva os contaminantes orgânicos biodegradáveis. Caso esta transformação “natural” da contaminação aconteça em condições controladas, o processo é chamado de *Monitored Natural Attenuation* (MNA – Atenuação Natural) (USEPA, 1996).

Enquanto que, em alguns casos, este potencial de depuração natural do solo é suficiente para evitar a migração dos contaminantes e para diminuir a contaminação (NEWMAN & BARR, 1997), em outros casos, as condições limitantes do ambiente podem parar esta depuração, uma vez que a transformação biológica dos contaminantes é inibida (PEASLEY & GUERIN, 1998). No último caso, são necessárias medidas para estimular a atividade biológica. Para isto é necessário primeiramente o acréscimo de oxigênio. Este acréscimo pode ser realizado através da adição de substâncias capazes de liberar oxigênio (*Oxygen Release Componds* – ORG) (USEPA, 1998) ou através de injeção direta. Dependendo do local da adição de oxigênio, diferencia-se entre *bioventing* (oxigenação da zona não-saturada), *air sparging* (oxigenação da zona saturada) e *bioslurping* (oxigenação paralela das zonas saturadas e não-saturadas) (GIDARAKOS & SCHACHTENBECK, 1994). Processos físico-químicos de remediação *in situ* são, por exemplo, *pump & treat* ou *Soil Vapor Extration* (SVE), que bombeiam a água subterrânea e o ar do solo para tratamento externo (ITVA, 1997). No tratamento térmico *in situ*, há a condução de calor no subsolo para transferir os contaminantes para o estado gasoso, causando assim uma maior volatilização. No tratamento de ACs, estes processos estão sendo aplicados em combinação com SVE. A adição do calor no subsolo pode acontecer de diferentes formas: através da injeção de mistura de vapor e ar

quente (BETZ *et al.*, 1998) ou através da instalação de campo eletromagnético de alta frequência (JÜTTERSCHENKE & PATZAK, 1996).

O tratamento do solo de forma *ex situ* é realizado com unidades móveis no local da contaminação (*on-site*) ou em estações fixas de tratamento (*off-site*). Os processos biológicos disponíveis são *landfarming*, biopilhas, bem como diferentes tipos de processos de biorreatores (ITVA, 1994). Alternativamente, o material pode ser tratado de forma físico-química em estações de lavagem de solo ou em estações de dessorção térmica (ITVA, 1997).

Independente da aplicação da técnica *in situ* ou *ex situ*, o controle do processo tem um papel importante no sucesso da remediação. Por causa da heterogeneidade do solo no local, este controle torna-se, no processo *in situ*, bem mais complexo e pode chegar ao ponto em que os custos necessários para MNA sejam parecidos com os custos de medidas ativas, como a remediação *ex situ* (BARCELONA *et al.*, 1999).

A decisão a favor de medidas *in situ* ou *ex situ* depende, principalmente, das condições econômicas e técnicas e do tempo disponível. O processo *in situ* tem a vantagem de que o material a ser tratado pode permanecer no local, evitando assim a recolocação do solo nas cavas de escavação. Além disso, o impacto sobre as condições pedológicas do local é bem menor do que nas medidas *ex situ*. O longo tempo de tratamento necessário para atingir o objetivo da remediação pode ser a grande desvantagem quando o local não pode ser reaproveitado em tempo hábil.

#### **1.4 Técnicas de biorremediação *ex situ***

Para a remediação *ex situ* de solos contaminados, existem várias técnicas de biorremediação: biorreatores, *landfarming* e biopilhas (COOKSON, 1995; HEIDEN, 1999; MATSUMOTO, 1999).

Biorreatores têm como diferencial o tratamento em um espaço confinado, o reator. A sua aplicação apresenta como maior vantagem o fácil controle da degradação biológica, que permite um tratamento rápido e eficaz. As concentrações de oxigênio e de

nutrientes, o teor de água, a temperatura e o pH são monitorados *on-line* e podem ser regulados de forma eficiente. Basicamente diferenciam-se dois tipos de reatores: biorreatores do tipo a seco e biorreatores do tipo suspensão (*slurry bioreactors*) (KONING, 2002). Conforme Seung & Park (1999), o tratamento de solos contaminados através de biorreatores é relativamente caro em comparação com outras técnicas de biorremediação, já que o processo tem uma alta demanda de energia e necessidade de equipamentos sofisticados. Devido a estes custos, os biorreatores têm a sua aplicação restrita a casos específicos, como, por exemplo, resíduos altamente contaminados oriundos de processos como lavagem do solo. Comercialmente não há aplicação desta técnica no Brasil.

O *landfarming* foi a primeira técnica *ex situ* de biorremediação aplicada em grande escala e surgiu nos EUA. O processo é baseado na colocação do solo contaminado em camadas de no máximo 40cm de espessura e no processamento das mesmas com máquinas agrícolas (arado e grade). Através do gradeamento, são adicionados nutrientes, os agregados do solo são quebrados e a aeração do material aumentada. A base da área de tratamento é impermeabilizada, com geomanta e argila compactada, para evitar a infiltração do chorume no subsolo. Normalmente, a cobertura da área, a aeração adicional e a irrigação do material não são previstas. A técnica encontra-se amplamente descrita em Cookson (1995).

O processo *landfarming* pode ser aplicado com sucesso quando o material é contaminado com substâncias de fácil degradação aeróbica, como, por exemplo, TPH em baixa concentração. As desvantagens, em comparação com outras técnicas, são a grande demanda de espaço físico por causa do tratamento em camadas não muito espessas e a necessidade de se impermeabilizada grandes área. Além disso, a remediação pode ser bastante lenta devido às poucas possibilidades de otimização direta da biodegradação (LFUG, 2000). Na aplicação desta técnica para o tratamento de solos com contaminações mais complexas, tem-se, muitas vezes, um problema com uma concentração residual alta, já que o processo não consegue degradar as cadeias mais longas de TPH (NOCENTINI *et al.*, 2000). Devido a estes motivos, a relação custo-benefício desta técnica é pouco satisfatória.

Especialmente por causa da alta demanda de espaço físico, esta técnica quase não foi aplicada nos países da Europa Central. Nos EUA, ainda está sendo aplicada. No Brasil, o *landfarming* é o processo de biorremediação mais usado no momento e é aplicado basicamente nas grandes refinarias. Sua aplicação no país é devida à grande influência da USEPA nos Projetos Ambientais no Brasil e devido à falta de alternativas. Neste sentido, a estação de biorremediação da SAPOTEC LTDA. e ESTRE LTDA é a primeira estação fixa que possui uma alternativa ao processo *landfarming*.

As técnicas de biopilhas para o tratamento de solos contaminados são processos de múltiplas etapas. Antes da formação das pilhas e do tratamento biológico propriamente dito, o material escavado passa por etapas de controle e de pré-tratamento. Primeiramente, o solo contaminado é analisado quanto às suas características físico-químicas e, se for necessário, podem ser realizados testes de biodegradabilidade. Após a confirmação da tratabilidade, via processo biológico, o solo passa por uma etapa de pré-tratamento mecânico (peneiramento), onde são retirados materiais como plástico, metal e entulho de obras. O material mineral é triturado e adicionado novamente ao solo a ser tratado, e a outra parte do material é destinada separadamente. Em seguida, o solo é homogeneizado. Esta etapa é de grande importância, já que pesquisas estatísticas mostraram que uma boa homogeneização leva a uma equalização da concentração dos contaminantes no material a ser tratado (KONING, 2002). Após a homogeneização, são adicionados, se necessário, substratos, nutrientes, água e microrganismos cultivados externamente. A adição dos substratos visa ao melhoramento das características físico-químicas do solo. Dependendo dos parâmetros como textura, pH ou carbono orgânico, podem ser adicionados substratos como composto, palha, casca de árvores ou calcário. A adição dos substratos pode ter como objetivo o aumento da biodisponibilidade dos contaminantes (adição de agentes tenso-ativos) ou o aumento da temperatura interna das pilhas (adição de substratos de fácil biodegradação). A adição de nutrientes, água e de microrganismos é realizada para equilibrar o déficit que se mostrou nas análises previamente executadas (SCHULZ-BERENDT, 2000). Independente da técnica aplicada, as pilhas são normalmente montadas em galpões, possibilitando assim um ajustamento das condições ambientais como umidade e temperatura, bem como o controle das emissões (líquidas ou gasosas), que podem ser tratadas quando necessário.

Basicamente existem dois tipos de biopilhas: pilhas estáticas (podem ser operados em processo seco ou úmido) e pilhas dinâmicas (COOKSON, 1995).

No tratamento com pilhas estáticas, é instalado um sistema de aeração ativa através de um sistema colocado na parte interna das pilhas (BLUME, 1992). A aeração pode ser realizada através da exaustão do ar interno da pilha ou através da injeção do ar. Esta aeração pode alterar a temperatura interna da pilha e levar à dessecação do material que precisa ser equilibrado através de irrigação. Também existe a possibilidade da operação úmida (irrigação durante todo o processo), onde o teor de água ultrapassa a capacidade de retenção de água do material. O excesso de água é recolhido na base da pilha e tratado ou recirculado. Conforme Schulz-Berendt (2000), esta demanda técnica tem como consequência o fato de que hoje quase todas as pilhas são operadas no processo a seco.

No processo dinâmico, as pilhas são revolvidas (homogeneizadas) com máquinas específicas, em intervalos determinados. Durante o revolvimento, incrustações e agregados do solo são quebrados e o material alimentado com oxigênio. Nesta etapa, podem ser adicionados nutrientes e/ou água. A altura das pilhas normalmente é de até 3 metros, dependendo do alcance do equipamento usado no revolvimento. Existem também aplicações de biopilhas com alturas de 3 a 5 metros, chamadas pilhas altas (FEITKENHAUER *et al.*, 1996). Este modelo de pilha tem como vantagem a maior vazão por área, mas a alimentação com oxigênio pode ficar prejudicada. Às vezes, estas pilhas são montadas com um sistema de aeração ativa ou o revolvimento é realizado com uma maior frequência, ambos gerando um custo adicional (HUPE, 1998).

Hoje as biopilhas são, na maioria, pilhas dinâmicas e estão sendo empregadas especialmente nos EUA, Canadá, Holanda e Alemanha. Na Alemanha, a empresa SAPOTEC LTDA. Grupo ZECH UMWELT GMBH (antigamente UMWELTSCHUTZ NORD) desenvolveu, nos anos 80, um processo chamado Terraferm<sup>®</sup>, que está sendo empregado em 14 estações de biorremediação, sendo que até 2004 foram descontaminadas mais de 6.500.000t de resíduos através deste processo. O processo também foi aplicado em casos de remediação *on-site* na Alemanha e em alguns países da Europa, como, por exemplo, na Noruega, Áustria, Bélgica e Itália.

O processo é baseado na técnica de pilhas dinâmicas e possibilita, através de mecanismos próprios, o ajuste de todos os parâmetros que podem influenciar na velocidade e na abrangência da degradação biológica.

Isto torna o processo Terraferm<sup>®</sup> flexível e indicado para aplicação em diversas condições climáticas. Este estudo parte do pressuposto que este processo mais limpo pode ser aplicado nas condições climáticas do Estado de São Paulo e se tornar uma alternativa economicamente interessante às práticas predominantes de remediação de solos contaminados com TPH.

## 2 Objetivos

Esta Tese de Doutorado tem como principais objetivos:

- Realizar a transferência da tecnologia de biorremediação de solos contaminados com TPH através do processo Terraferm<sup>®</sup>.
- Realizar um ensaio piloto para verificar a possibilidade de utilização desta técnica em escala industrial.
- Verificar a aplicabilidade desta biorremediação às condições ambientais brasileiras.
- Remediar uma área contaminada com TPH através da técnica *ex situ*, tratando o resíduo classe I através do processo Terraferm<sup>®</sup> e transformando-o em resíduo classe II.



### **3 Material e métodos**

Os trabalhos de campo e de laboratório foram realizados durante o período de agosto de 2002 a julho de 2003.

O plano de ação do trabalho seguiu três etapas distintas, como ilustra a Figura 4:

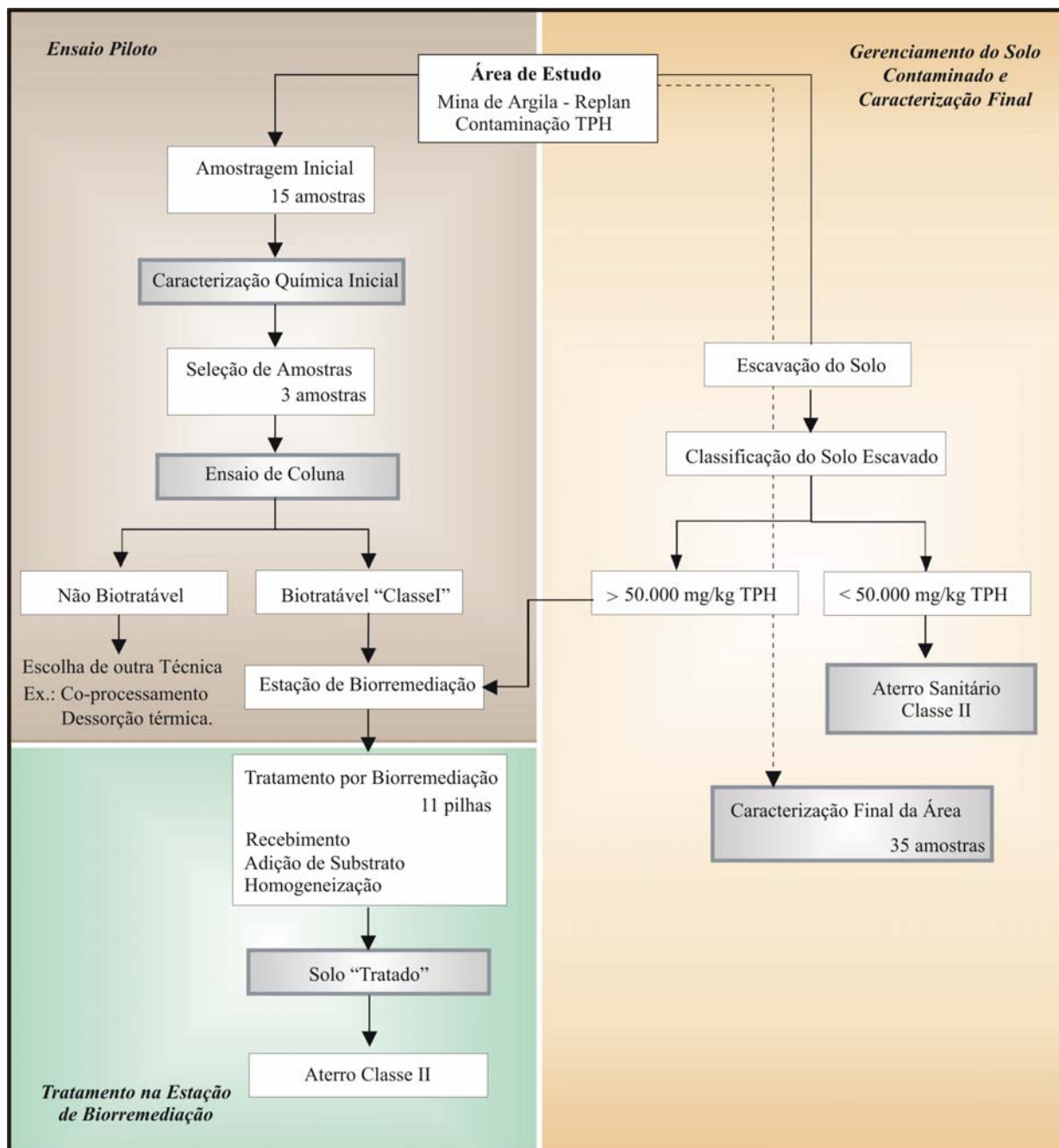
- ensaio piloto,
- gerenciamento do solo contaminado e caracterização final da área ,
- tratamento na estação de biorremediação.

Para a realização dos trabalhos, utilizaram-se diferentes tipos de amostragens, durante as distintas etapas, conforme seguem descritos nos itens subseqüentes.

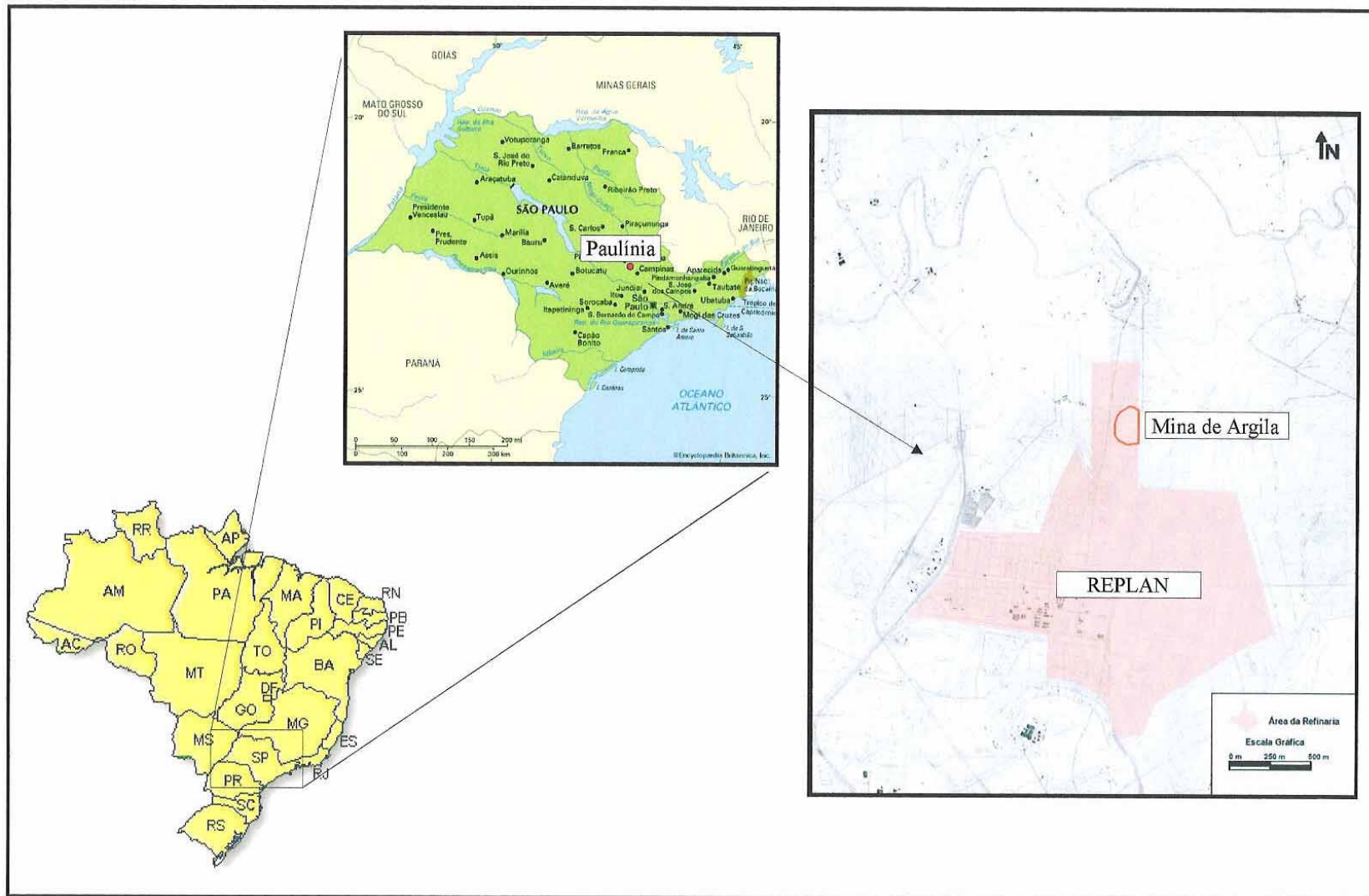
O número de amostras para a caracterização da contaminação, tratamento e destinação do solo contaminado seguiu as exigências da CETESB e das Normas Brasileiras de Referência (NBR), quando existentes.

#### **3.1 Área de estudo**

A área a ser remediada é denominada Mina de Argila (MA) e está localizada na Refinaria de Paulínia (REPLAN), na região metropolitana de Campinas, na porção nordeste do Município de Paulínia, no Estado de São Paulo (Figura 5). O empreendimento dista cerca de 130km da capital do Estado de São Paulo. A REPLAN ocupa uma área total de aproximadamente 9km<sup>2</sup>, sendo limitada a norte pelo Rio Jaguari, a sul pelo Rio Atibaia, a leste pela empresa Rhodia e a oeste pela Rodovia SP-332. A área de estudo, por sua vez, abrange cerca de 100.000m<sup>2</sup> (Figura 6) e está localizada no limite nordeste do empreendimento.



**Figura 4** – Fluxograma do plano de trabalho desenvolvido na área da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. Em marrom está representada a etapa de ensaio piloto, em verde, a etapa de tratamento na estação de biorremediação e, em laranja, a etapa de gerenciamento do solo contaminado e caracterização final da área.



**Figura 5** – Localização da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP.



**Figura 6** – Fotografia aérea da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, março de 2003.

### **3.1.1 Histórico da contaminação**

A REPLAN opera desde 1972 e está processando aproximadamente 350.000 barris de petróleo por dia, sendo que as Refinarias da PETROBRÁS S/A processam por dia 1,709 milhão de barris. A produção da REPLAN representa 20% da produção diária das 16 refinarias da PETROBRÁS S/A. Sua produção abrange vários derivados de petróleo como diesel, gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, querosene, coque, asfalto e ágarras.

A MA serviu durante alguns anos como jazida de solo para as obras de construção civil no próprio empreendimento, segundo informações da Coordenadoria de Meio Ambiente e Segurança da REPLAN (SMS). Quando a REPLAN entrou em funcionamento na década de 70, usou-se a MA para o despejo de vários resíduos oriundos do processo de limpeza dos tanques de armazenamento de petróleo e de produtos refinados, tais como borra oleosa (Figura 7). Os resíduos foram depositados de forma não homogênea em quase toda a extensão da área e cobertos por camadas de solo do local. Em vários pontos, observa-se sobreposição de resíduos intercalados por solo (Figuras 8 e 9).

A avaliação ambiental executada pelo GEO RADAR (2001) aplicou métodos diretos (sondagens e análises físico-químicas) e indiretos (geofísica – condutividade e resistividade elétrica) para a avaliação da contaminação, sendo recomendada a descontaminação da zona não-saturada da área (Figura 10). Os resultados encontrados nesta avaliação indicaram a quantidade de aproximadamente 80.000t de solo contaminado com compostos orgânicos, principalmente com TPH, com uma profundidade máxima de 3,5m, sendo as amostras classificadas em resíduos classe I e classe II, segundo a NBR 10004 (ABNT, 1987).



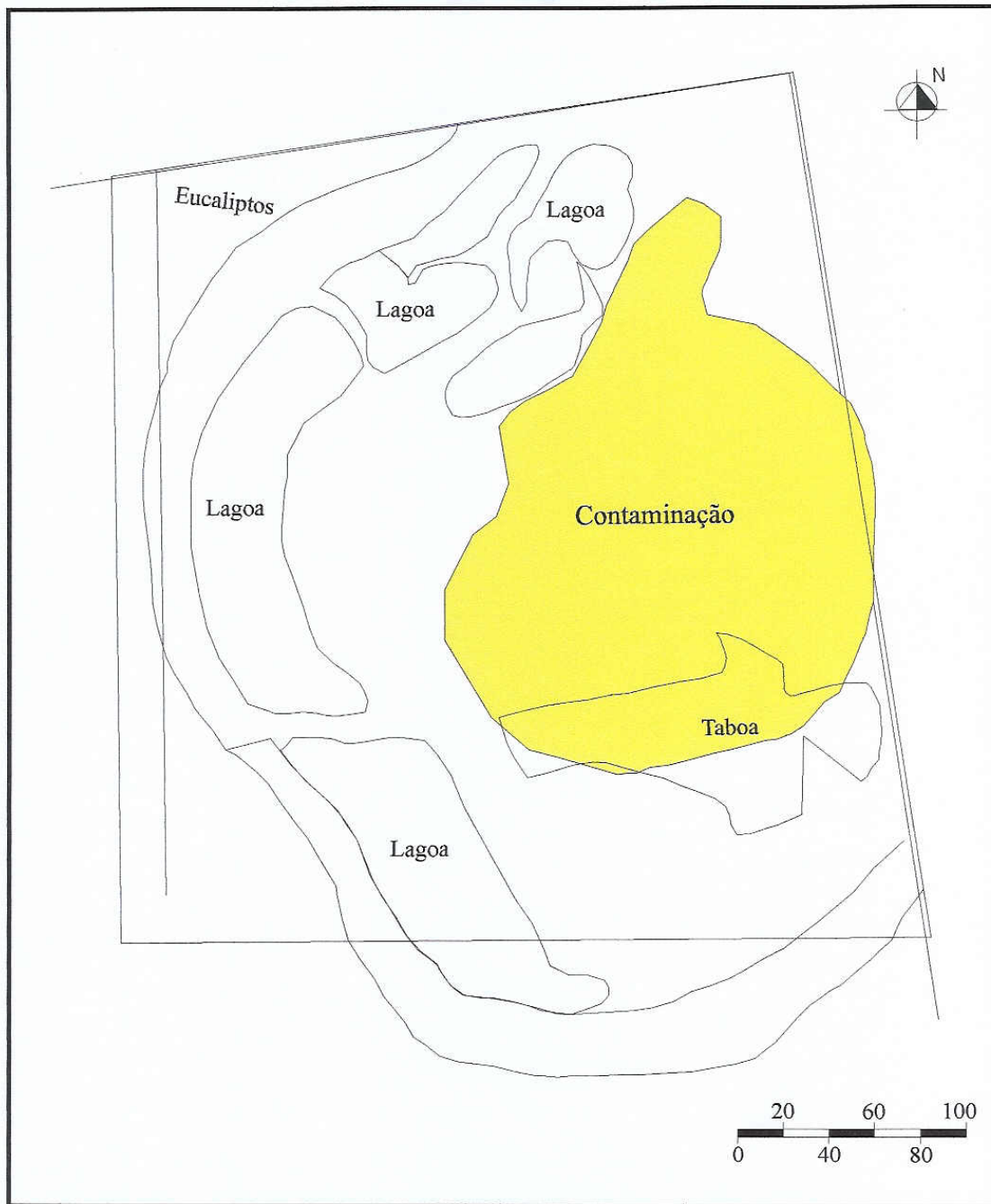
**Figura 7** – Área contaminada na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. Detalhe para o tambor com produto derramado, agosto de 2002.



**Figura 8** – Material contaminado depositado em camadas na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, dezembro de 2002.



**Figura 9** – Detalhe da escavação mostrando a deposição em camadas na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, dezembro de 2002.



**Figura 10** – Localização da área contaminada na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, adaptado de Kiang *et al.* (2003).



### 3.1.2 Geomorfologia e geologia

A REPLAN situa-se no trecho leste da unidade de relevo denominada Depressão Central Periférica Paulista. Na região, a Depressão Periférica possui formato alongado no sentido Norte-Sul, caracterizando-se a dominância de topografia colinosa (RADAM, 1981). Limita-se a oeste com as cuestas basálticas e a leste com as elevações cristalinas do Planalto Atlântico.

No que se refere ao contexto geológico regional, a Depressão Periférica corresponde à faixa de ocorrência das rochas sedimentares paleozóicas e mesozóicas da Bacia Sedimentar do Paraná no Estado de São Paulo, incluindo corpos intrusivos sob a forma de diques e soleiras de diabásio, capeadas por extensas e delgadas coberturas sedimentares cenozóicas (RADAM, 1981). Pequenas exposições de rochas pré-cambrianas estão ainda incorporadas a esta província geomorfológica (RADAM, 1981). A área da REPLAN está situada na zona de transição, exatamente na borda leste da Bacia Sedimentar do Paraná, próxima ao contato entre os terrenos sedimentares permocarboníferos e o embasamento cristalino da idade Pré-Cambriana (RADAM, 1981).

O substrato geológico local é constituído predominantemente por sedimentos pertencentes ao Subgrupo Itararé, de idade Permo-Carbonífera (WATANABE & QUEIROZ, 1980). Estas rochas sedimentares encontram-se assentadas diretamente sobre o embasamento cristalino. A diversidade de ambientes deposicionais (glácio-continental, glácio-marinho, flúvio-deltaico, lacustre e marinho), que caracteriza o Subgrupo Itararé, resulta na complexa associação de litologias representadas por argilitos, siltitos, arenitos de granulações variadas, conglomerados, além de outras litologias que não ocorrem na REPLAN (KIANG *et al.*, 2003), tais como ritmitos e diamicitos. A grande complexidade litológica e o caráter errático dos corpos arenosos condicionam as características petrofísicas dos aquíferos e, conseqüentemente, seu comportamento hidrogeológico.

A descrição através de sondagens e de poços de monitoramento revelou espessuras variáveis de solos, resultantes de alteração intempérica e de processos pedogenéticos que atuaram sobre as rochas do Subgrupo Itararé e as intrusões básicas (KIANG *et al.*, 2003).

Segundo o relatório de Kiang *et al.* (2003), identificou-se na área da MA três tipos litológicos principais:

- cobertura de solos silto-argilosos a argilo-siltosos e solos formados por argilas plásticas e silto argilosos,
- camadas de siltitos argilosos e arenosos,
- camadas de siltitos/argilitos e lentes arenosas.

Segundo o mesmo relatório (KIANG *et al.*, 2003), os solos silto-argilosos a argilosos são observados em praticamente todas as sondagens e poços de monitoramento, apresentando espessura média de 2 a 3 metros, espessura máxima de 7 a 8 metros, densidade média de  $1,56\text{g/cm}^3$ , coloração ocre a avermelhada e coesão relativamente baixa.

A camada silto-argilosa apresenta espessuras médias de 2 a 3 metros, coloração avermelhada a amarelada e constitui alteração dos siltitos subjacentes, localmente com lentes silto-arenosas a arenosas (KIANG *et al.*, 2003).

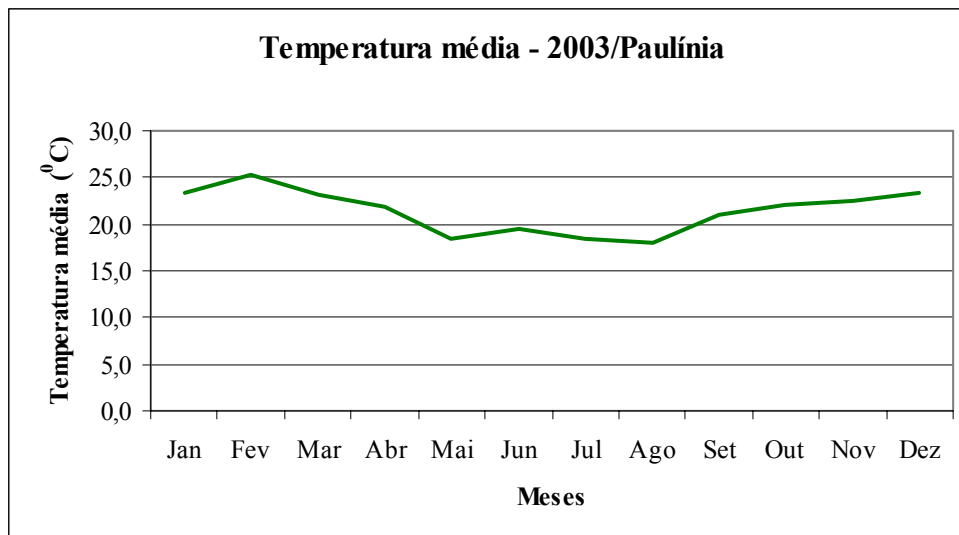
Finalizando, o conjunto litofaciológico mostra a ocorrência de siltitos acimentados na base da seqüência. Estes siltitos/argilitos, pertencentes ao Subgrupo Itararé, apresentam-se localmente fraturados, com fraturas subverticais preenchidas por óxido de manganês (KIANG *et al.*, 2003).

Na MA, deve-se levar em conta que houve um impacto antrópico grande, já que a mesma servia como jazida de argila e área de depósito para entulho de construção e resíduos da refinaria. Assim, a topografia original foi bastante alterada e, em alguns lugares, as camadas originais confundem-se com o material depositado.

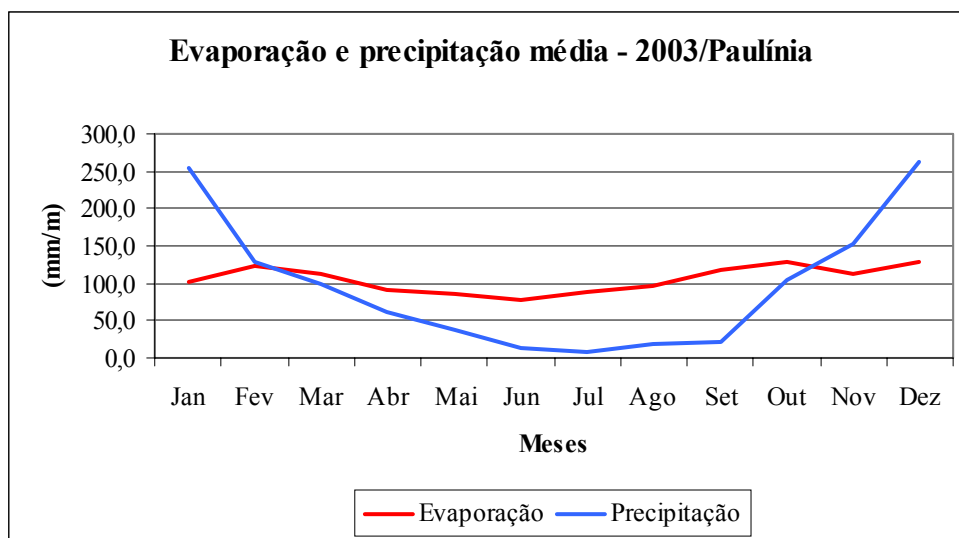
### **3.1.3 Condições climáticas**

Segundo a classificação de Köppen, a Mina de Argila/REPLAN e a estação de biorremediação das empresas SAPOTEC LTDA. e ESTRE LTDA. encontram-se na abrangência do clima mesotérmico, tropical de altitude, da classe Cwa.

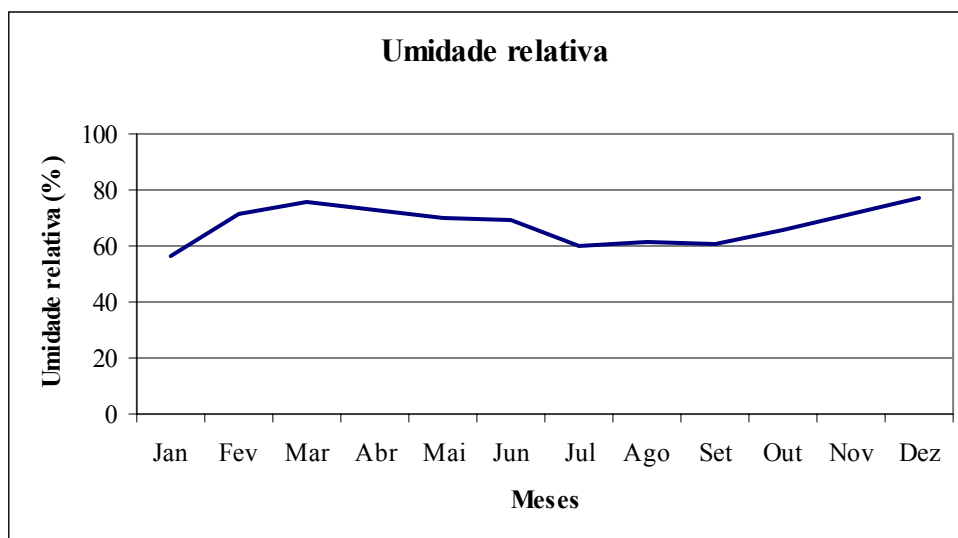
Os dados do ano de 2003 obtidos na estação meteorológica de superfície da REPLAN mostram que as temperaturas médias do ano variaram entre 18,0 e 25,4°C (Figura 11). A temperatura do mês mais quente foi de 35,5°C, em fevereiro, e a do mês mais frio, 15,5°C, em agosto. A precipitação média para o ano foi de 1160mm, sendo dezembro o mês mais chuvoso (Figura 12). A umidade relativa variou entre 56 e 77% (Figura 13).



**Figura 11** – Temperatura média para o ano de 2003, dados da estação meteorológica de superfície da REPLAN, Paulínia – SP.



**Figura 12** – Evaporação e pluviosidade média para o ano de 2003, dados da estação meteorológica de superfície da REPLAN, Paulínia – SP.



**Figura 13** – Umidade relativa para o ano de 2003, dados da estação meteorológica de superfície da REPLAN, Paulínia – SP.

### 3.2 Estação de biorremediação

A estação de biorremediação das empresas SAPOTEC LTDA. e ESTRE LTDA. (Figura 14) está situada no Município de Paulínia a aproximadamente 10km de distância da MA, sob as mesmas condições ambientais descritas anteriormente.

A Licença de Operação N° 37000148, em vigor desde setembro de 2002, expedida pela CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, órgão responsável pelo licenciamento no Estado de São Paulo, habilita a estação de biorremediação a tratar solos e resíduos contaminados com TPH, PAH e BTEX, no volume de 108.000t/ano, em uma área total de aproximadamente 11.400m<sup>2</sup>, sendo 9.400m<sup>2</sup> impermeabilizados para tratamento.



**Figura 14** – Vista externa da estação de biorremediação das empresas SAPOTEC LTDA. e ESTRE LTDA., Paulínia – SP, dezembro 2002.

### **3.3 Ensaio piloto**

A etapa do ensaio piloto foi caracterizada pela determinação qualitativa e quantitativa dos contaminantes, assim como pela descrição das características físicas e químicas do solo da MA. Além disto, foi nesta etapa que se verificou, através do ensaio de coluna, a possibilidade da aplicação do processo Terraferm<sup>®</sup>.

#### **3.3.1 Caracterização química do solo**

Para a seleção das amostras destinadas à análise quantitativa e qualitativa das características químicas do solo, utilizou-se uma amostragem preferencial, uma vez que já se conhecia o limite da contaminação dentro da MA (Figura 15) (GEO RADAR, 2001).

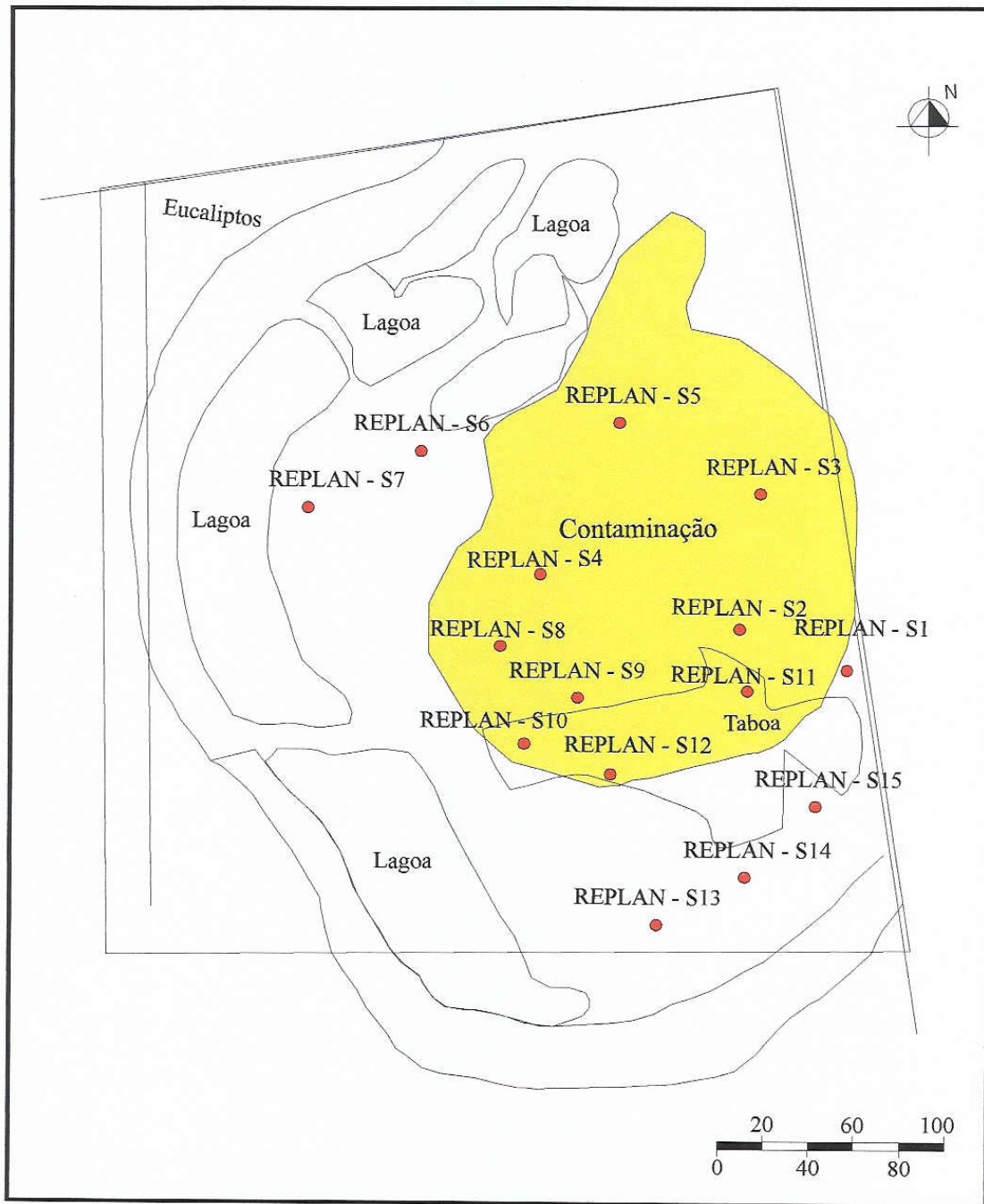
Foram realizadas quinze sondagens manuais (Figura 16) de 1m de profundidade com trado de 4". De cada ponto de sondagem, uma alíquota foi armazenada em um frasco de 100ml de vidro com tampa de teflon para análise de TPH, um frasco de 10ml para

análise de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC – *Volatile Organic Compounds*), e em sacos plásticos impermeáveis e auto-selantes para a realização do ensaio de coluna. As amostras foram encaminhadas ao laboratório da UMWELTSCHUTZ NORD GMBH em Ganderkesee, na Alemanha. Cabe destacar que cinco amostras foram desconsideradas de acordo com o padrão de recebimento do laboratório.

Nas amostras para a caracterização química, qualitativa e quantitativa, foram determinados os parâmetros descritos na Tabela 2.

**Tabela 2** – Parâmetros e métodos utilizados nas análises das amostras de solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP.

<b>Parâmetros</b>	<b>Métodos</b>
TPH	Norma ISO/DIS 16703 GC-MS-Screening
BTEX	Norma DIN 38 407-F9
PAH	Norma EPA 610 GC-MS
Metais – cromo, zinco, chumbo, níquel, cobre, cádmio, arsênio, mercúrio total, ferro e tálio sólido	Norma DIN EN 11885-E22, Norma E DIN ISO 20279 e Norma DIN EN 1483-E12



**Figura 15** – Localização dos pontos de sondagens para classificação química do solo contaminado na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP.



**Figura 16** – Amostragem de solo para caracterização química, na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP. Detalhe dos pontos de sondagens, agosto de 2002.



### 3.3.2 Ensaio de coluna

Para simular as condições utilizadas no processo Terraferm<sup>®</sup> optou-se para realização de ensaio em coluna ("seca"), isto é, não ultrapassar a capacidade máxima de retenção de água, seguindo assim a recomendação da DECHEMA (1992). De acordo com a textura (Norma DIN 1986 – 2, 1988) e a densidade, adicionou-se ao solo contaminado casca de eucalipto (material estrutural). O material estrutural escolhido para esta etapa de análise foi o mesmo utilizado posteriormente no tratamento do solo contaminado na estação de biorremediação.

O solo contaminado foi homogeneizado e armazenado em colunas de vidro (Figura 17). Através dos resultados das análises químicas, foram selecionadas três amostras representativas da concentração média de TPH - REPLAN S8, REPLAN S10 e REPLAN S12.

Para a montagem do ensaio, foram medidos o pH, a umidade, o teor de oxigênio, e os nutrientes (Tabela 3). Além disto, durante o ensaio estes fatores foram monitorados para que os mesmos não limitassem o processo de biodegradação. As emissões gasosas foram filtradas por carvão ativado.

A mensuração do TPH seguiu a Norma ISO/DIS 16703. O tempo de duração do ensaio foi de 14 dias, e a concentração de TPH foi medida no início (0 dias), após 7 dias e no término (14 dias). As análises das concentrações de TPH foram realizadas pelo laboratório da UMWELTSCHUTZ NORD GMBH, na Alemanha.



**Figura 17** – Ensaio de coluna realizado nas amostras de solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, laboratório da UMWELTSCHUTZ NORD GMBH, Alemanha, setembro de 2002.

**Tabela 3** – Parâmetros e métodos utilizados nas análises das amostras de solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, para montagem do ensaio de coluna.

Parâmetros	Métodos
pH	Norma DIN 1926-4
Umidade	Norma DIN 18121
Teor de oxigênio	Norma ISO DIN 11465
Sulfato, nitrato, nitrito	Norma DIN EN ISO 10304, Norma DIN-H-27-38409, Norma DIN-38409-H28
Granulometria	Norma DIN 1986-2
TPH	Norma ISO/DIS 16703 GC-MS-Screening

### 3.4 Gerenciamento do solo contaminado e caracterização final

Após a remoção da cobertura vegetal e dos tambores com trator de esteira (Figura 7), foram coletadas amostras padrão para o terreno, utilizando-se os dados da

caracterização química. Estas amostras serviram de base para comparação com o material escavado, uma vez que as concentrações dos contaminantes já eram conhecidas.

Através desta comparação e da avaliação organoléptica (visual e olfativa), decidiu-se sobre a destinação adequada do solo escavado - aterro sanitário classe II ou estação de biorremediação. Em caso de dúvidas, o solo contaminado com cheiro mais forte ou coloração atípica foi estocado em pilhas. Deste material, foram coletadas amostras e analisadas no laboratório CQA, em Campinas – São Paulo. A classificação foi realizada tomando por base estas análises.

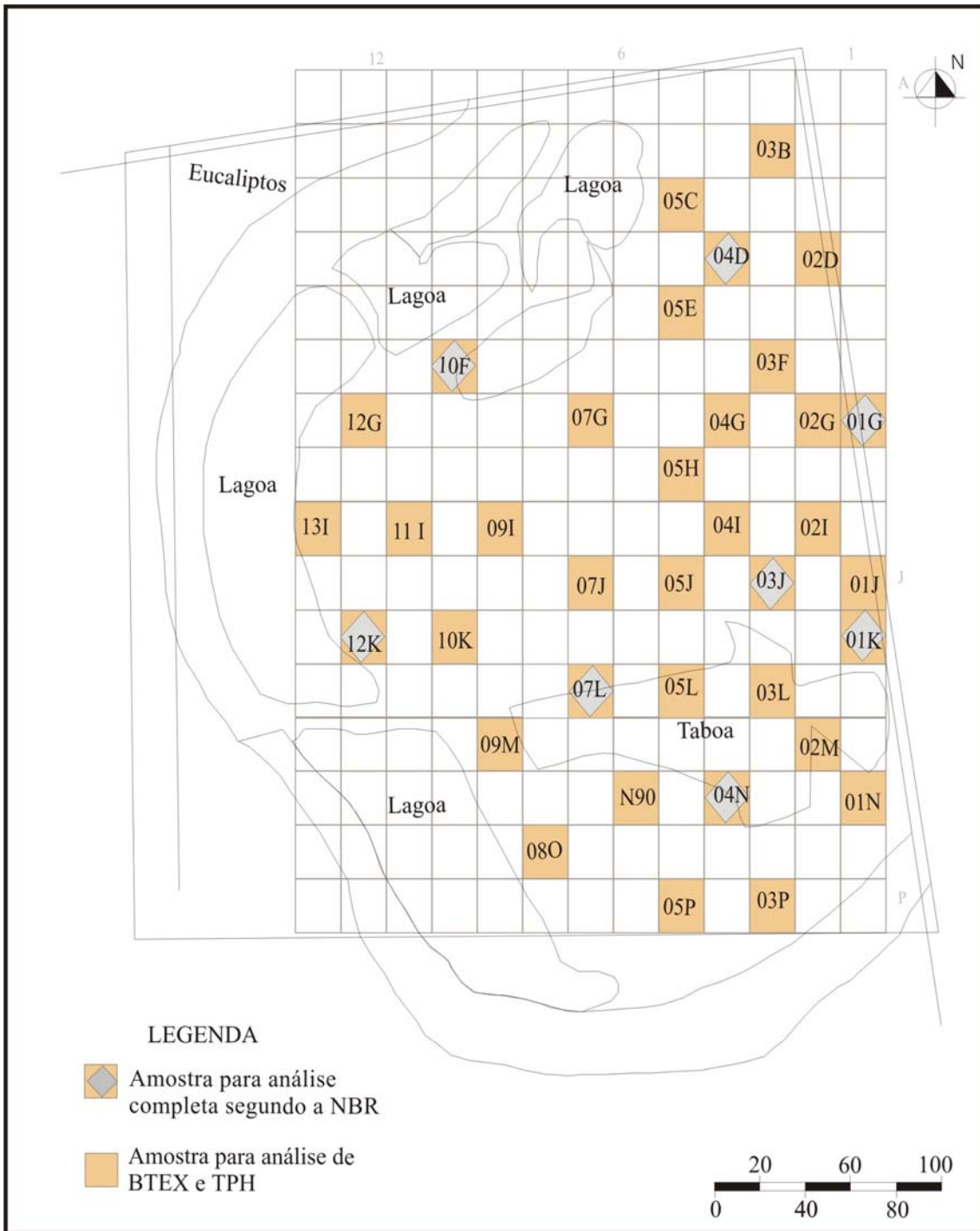
A remoção do solo foi executada com escavadeira hidráulica e o transporte do material escavado até o destino, com caminhões basculante enlonados. As águas superficiais na área foram, quando necessário, drenadas para lagoas de contenção previamente instaladas. Esta medida foi tomada para garantir a qualidade das águas superficiais da MA.

Durante estes trabalhos, o técnico responsável mediu periodicamente as concentrações de VOC com o auxílio de um analisador portátil (*MiniRAE 2000-portable VOC Monitor PGM-7600*), a fim de identificar áreas mais contaminadas e controlar o risco de explosão. Cabe mencionar que os valores medidos de VOC, assim como os resultados das amostras classificadas no campo durante a destinação, não serão apresentados nesta tese, pois não contribuiriam para os objetivos do trabalho.

Após a escavação e a destinação do solo retirado da área (Figura 18), realizou-se uma nova amostragem para a avaliação dos resultados da remediação. A amostragem final ocorreu de modo preferencial estratificado (malha de quadrados de 20 X 20m), onde se coletou o maior número de amostras nos locais da área escavada que correspondiam aos pontos de maior contaminação descritos no relatório da GEO RADAR (2001) (Figura 19). A coleta das 36 amostras para caracterização final da área seguiu o procedimento descrito na NBR 10007 (ABNT, 1987), com profundidade adaptada para 0,5m. Estas amostras foram encaminhadas ao laboratório TASQA Serviços Analíticos, em Paulínia.



**Figura 18** – Escavação e destinação do solo contaminado removido da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, janeiro de 2003.



**Figura 19**– Localização dos pontos de sondagens para classificação final da área remediada na Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP.

Os parâmetros químicos analisados foram: concentração de TPH (Norma EPA 3550, Norma EPA 8270C – GC-MS) e BTEX (Norma EPA 8015mod – HRGC-FID). Nos

resultados obtidos, foi determinada a amplitude de variação, bem como aplicada a estatística básica para a obtenção das médias.

Dentre as 36 amostras, selecionou-se oito para análise da massa bruta, seguindo a NBR 10004 (ABNT, 1987), para realização do teste de solubilização da NBR 10006 (ABNT, 1987b) e do teste de lixiviação da NBR 10005 (ABNT, 1987a).

### **3.5 Tratamento na estação de biorremediação**

O processo Terraferm<sup>®</sup>, desenvolvido e registrado pela empresa SAPOTEC LTDA., consiste em uma análise preliminar do solo contaminado para verificar a possibilidade de biodegradação do solo contaminado e adequar as quantidades de aditivos e de material estrutural, a fim de maximizar a atividade de degradação microbiana (Figura 20 e 21). Além disto, diferencia-se das demais por apresentar um sistema de captação e tratamento das emissões oriundas do processo de biodegradação.

O Terraferm<sup>®</sup> é um processo de pilha dinâmica e se constitui das seguintes etapas (BMBF, 2000):

1. análise preliminar do solo e ensaio de coluna,
2. separação de materiais não degradáveis como plástico, metal, concreto e pedras,
3. trituração de pedras até a fração < 60 mm,
4. adição de material orgânico (casca de árvore, composto, esterco),
5. dosagem/adicação de nutrientes inorgânicos,
6. homogeneização do solo contaminado e dos aditivos,
7. formação das pilhas até 4,5 metros,
8. revolvimento do material no intervalo de aproximadamente 3 semanas,
9. controle regular do teor de TPH,
10. liberação do solo após atingir o objetivo da remediação.

As etapas 3 a 6, citadas acima, são realizadas em um equipamento chamado “toupeira” (Figura 22). As etapas 1 a 8 ocorrem dentro da estação de biorremediação de forma que

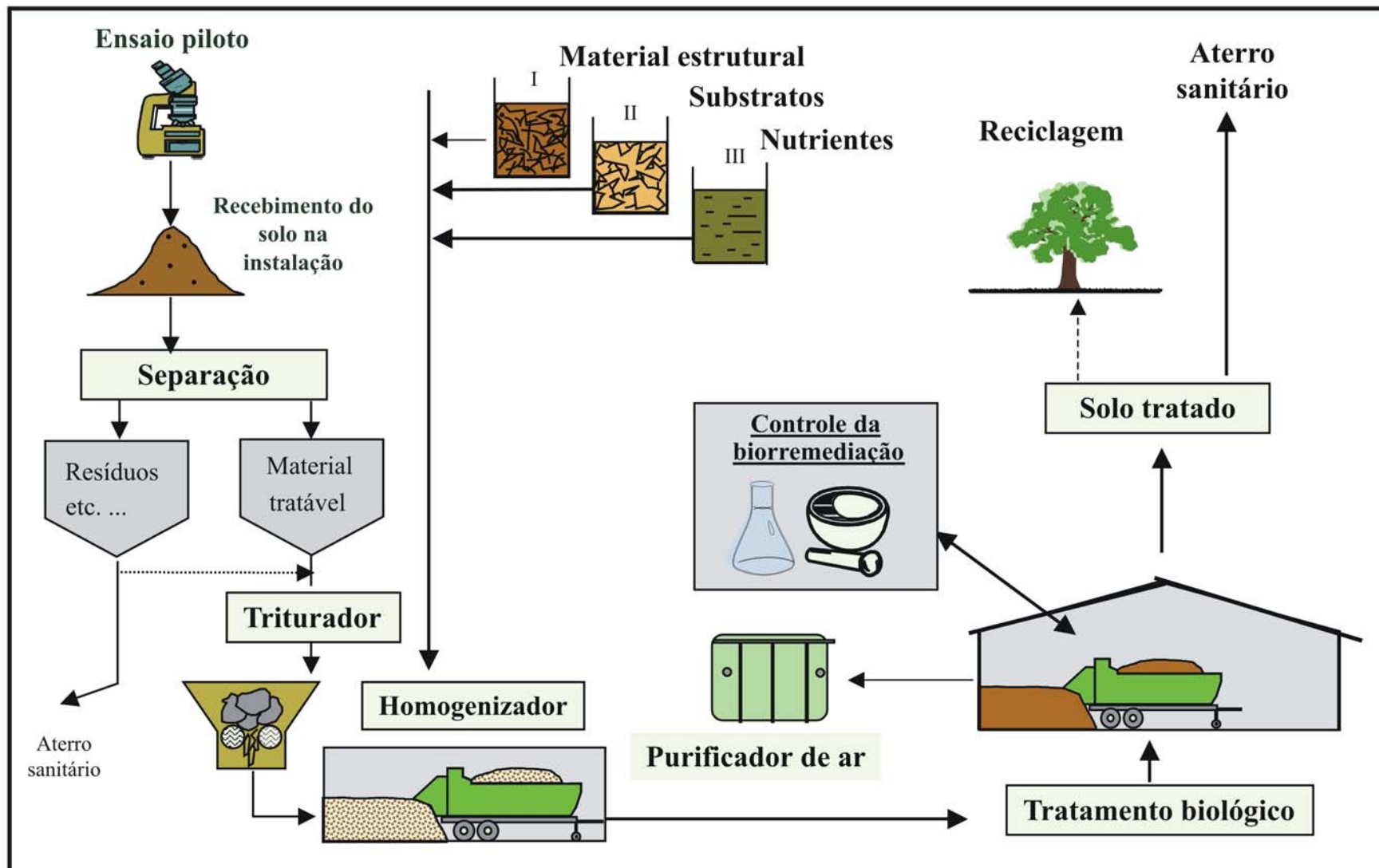
todos os hidrocarbonetos volatilizados durante estas etapas são captados e tratados por filtro biológico, seguido de um filtro de segurança de carvão ativado.

Na estação de biorremediação, foi aplicado ao solo contaminado o processo Terraferm<sup>®</sup>, totalizando onze pilhas de 9,0m de comprimento.



**Figura 20** – Diagrama fotográfico do processo Terraferm® aplicado ao solo contaminado na estação de biorremediação, Paulínia – SP.





**Figura 21** – Diagrama esquemático do processo Terraferm® aplicado ao solo contaminado na estação de biorremediação, Paulínia – SP.

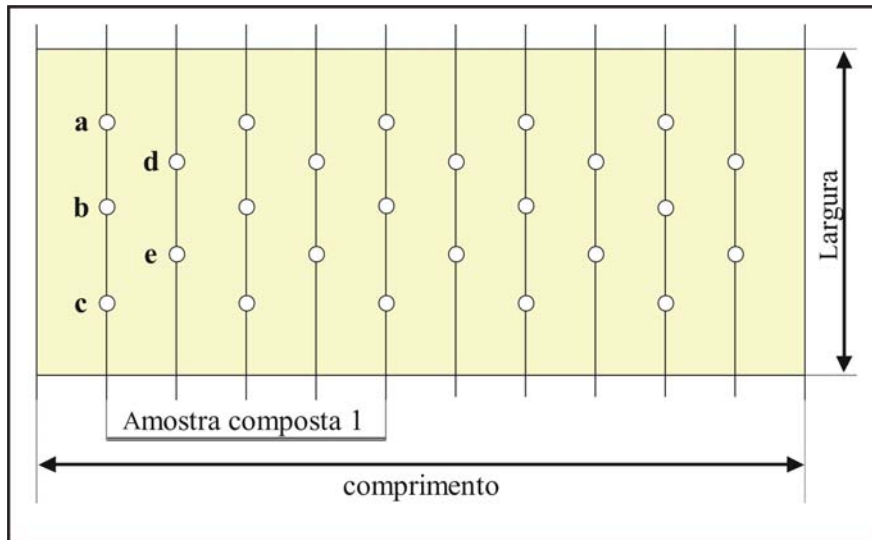


**Figura 22** – Máquina para homogeneização do solo contaminado (“toupeira”) utilizada na estação de biorremediação das empresas SAPOTEC LTDA. e ESTRE LTDA., Paulínia – SP.

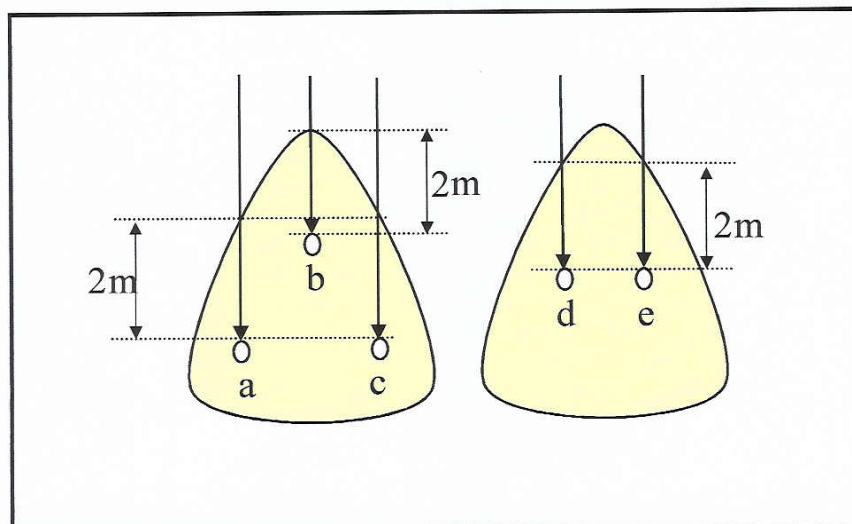
### **3.5.1 Amostragem para acompanhamento da biorremediação**

Nas pilhas de tratamento, foram coletadas amostras compostas de solo no início (0 dias), após 30 dias e no final (60 dias), conforme a NBR 10007 (ABNT, 1987c). Foi considerado início da biorremediação (0 dias) a entrada do solo contaminado na estação.

Na amostragem, utilizou-se um trado de 1m com pontos intercalados conforme a Figura 23. A profundidade das coletas pode ser vista na Figura 24.



**Figura 23** – Vista esquemática plana da pilha de tratamento montada na estação de biorremediação, Paulínia – SP, com a intercalação dos pontos de amostragem.



**Figura 24** – Vista esquemática lateral da pilha de tratamento montada na estação de biorremediação, Paulínia – SP, com a intercalação dos pontos de amostragem.

As amostras foram encaminhadas ao laboratório da UMWELTSCHUTZ NORD GMBH, na Alemanha, e as análises da concentração de TPH foram executadas segundo a Norma ISO/DIS 16703. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente através de análise da variância com delineamento de medidas repetidas complementada com o teste de comparação de Tuckey, ao nível de significância de 1% (ZAR, 1985).

Como parâmetro de controle, analisou-se, após 60 dias, também o composto benzo(a)pireno segundo a Norma EPA 610 GC-MS.

### 3.6 Valores de referência

Os resultados dos parâmetros químicos avaliados foram comparados, quando possível, a diferentes concentrações tidas como valores de referência. Foram utilizados os valores do “*Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrâneas no Estado de São Paulo*” (CETESB, 2001), denominada neste trabalho “Lista da CETESB”, por serem do órgão ambiental responsável pelo Estado de São Paulo.

O parâmetro TPH, objeto desta tese, foi comparado com valores da “*Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea*”, denominada neste trabalho “Lista Holandesa” (VROM, 1994), uma vez que é a recomendação da CETESB nos casos onde a sua lista não apresenta valores orientadores. No entanto, não se utilizou a Lista Holandesa mais atualizada (VROM, 2000), já que esta não apresenta valores de referência para o parâmetro TPH, mas sim a versão de 1994.

O parâmetro etilbenzeno foi comparado com a Lista Holandesa de 2000 (VROM, 2000), uma vez que a Lista da CETESB também não apresenta valores para esse parâmetro.

Cabe mencionar que, quando se utilizou os valores de referência da Lista Holandesa, por causa das propriedades do solo da área de estudo, optou-se pela aplicação dos valores de referência que consideram um teor de argila de 25% e matéria orgânica de 10%. Os resíduos oriundos da MA foram classificados conforme a NBR 10004 (ABNT, 1987).

Os valores orientadores da CETESB têm a seguinte definição:

- **Valor de referência:** indica um nível de qualidade do solo “limpo”.
- **Valor de intervenção:** indica um nível de qualidade de solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. Foram estabelecidos três cenários para diferentes usos do solo: áreas agrícolas e áreas de proteção máxima (APMax.), áreas residenciais e áreas industriais.
- **Valor de alerta:** é um valor intermediário entre os valores de referência e intervenção. Tem por objetivo orientar a aplicação do lodo de estação de

tratamento, a aplicação de insumos agrícolas fabricados a partir de resíduos industriais, o tratamento de resíduos no solo (*landfarming*), a avaliação da qualidade de solos utilizados em terraplanagem e a avaliação de fonte de contaminação por deposição atmosférica de material particulado. Atualmente, o valor de alerta só foi estabelecido para os metais. Para os compostos orgânicos, não há valores de alerta devido à não compatibilidade dos limites de detecção dos métodos analíticos com os níveis que representam um risco potencial à saúde humana.

A Lista Holandesa de 1994 (VROM, 1994), baseada na multifuncionalidade do uso do solo, refere-se aos valores e limites relevantes para a Holanda, país com clima temperado. São também diferenciados três tipos de valores: valores de referência (S), valores de alerta (T) e valores de intervenção (I). Não há, porém, especificação do valor de intervenção como na Lista da CETESB (CETESB, 2001). A nova versão da Lista Holandesa publicada no ano de 2000 (VROM, 2000) apresenta somente os valores S e I.

A NBR 10004 (ABNT, 1987) classifica os resíduos sólidos segundo seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. Na sua aplicação, devem ser consultados os procedimentos descritos na NBR 10005 (ABNT, 1987a), NBR 10006 (ABNT, 1987b) e NBR 10007 (ABNT, 1987c). Os resultados das referidas análises são comparados com as respectivas listagens contidas na NBR 10004 (ABNT, 1987).

## 4 Resultados

### 4.1 Ensaio piloto

#### 4.1.1 Caracterização química do solo

A Tabela 4 mostra os resultados referentes aos parâmetros benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e TPH. As concentrações do composto tolueno não ultrapassaram, em nenhuma das dez amostras, o limite de intervenção da Lista da CETESB (CETESB, 2001). Em seis das dez amostras, as concentrações do parâmetro benzeno ultrapassaram o limite de intervenção. Quanto ao parâmetro xilenos, verifica-se que quatro das dez amostras estão acima do limite de intervenção. Em três amostras, os valores para o parâmetro etilbenzeno foram maiores do que o valor da Lista Holandesa (VROM, 1994). O parâmetro TPH ultrapassou, em todas as amostras, o limite de intervenção da Lista Holandesa de 1994 (VROM, 1994).

Na Tabela 5, encontram-se os valores para 16 PAH. Na Lista da CETESB (CETESB, 2001) constam somente valores orientadores para o parâmetro naftaleno, sendo que para este nenhuma amostra ultrapassou o valor de intervenção para a área industrial de 90mg kg<sup>-1</sup>. A Lista Holandesa (VROM, 2000) estabelece o valor de 40mg kg<sup>-1</sup> para a soma de 10 PAH, marcados na tabela em negrito. Três das dez amostras não ultrapassaram este valor de soma de 40mg kg<sup>-1</sup>.

A Tabela 6 apresenta as concentrações dos metais analisados, bem como os valores estabelecidos para estes parâmetros na Lista da CETESB (CETESB, 2001). As concentrações de todos os metais analisados estavam abaixo dos limites de intervenção da Lista da CETESB (CETESB, 2001). Somente os parâmetros cromo (em duas amostras), zinco (em uma amostra), níquel (em três amostras), cobre (em uma amostra) e mercúrio (em quatro amostras) ultrapassaram os valores de alerta, indicando assim uma alteração da qualidade natural da área. Para o parâmetro ferro, a Lista da CETESB (CETESB, 2001) não estabelece valores de referência, uma vez que este elemento é considerado constituinte natural dos solos tropicais e pode ter valores relativamente altos, em comparação com valores estabelecidos em listas de outros países (CETESB, 2001).

Na caracterização química qualitativa através do GC-MS-Screening com coluna (HP-5 MS – Faixa TPH), identificou-se, em todas as amostras, a presença de iso-alcanos com cadeias de C<sub>10</sub> a C<sub>12</sub>, além de pristano (2, 6, 10, 14 - tetrametilpentadecano - C<sub>18</sub>) e fitano (2, 6, 10, 14 - tetrametilhexadecano - C<sub>19</sub>). Nas oito amostras que apresentaram n-alcanos, com cadeias de C<sub>12</sub> a C<sub>19</sub>, este grupo foi o componente dominante nas amostras. Em duas amostras, também se identificou n-alcanos com até 32 carbonos. Ciclo-alcanos não foram identificados.

Em cinco amostras, identificou-se PAH, tais como metinaftaleno (mono, di e tri) e dibenzotiofeno (e derivados).

Na análise em coluna (HP-VOC), verificou-se a presença de iso-alcanos com cadeias de C<sub>4</sub> a C<sub>11</sub> e n-alcanos com cadeias de C<sub>6</sub> a C<sub>7</sub>, bem como xilenos.

**Tabela 4** – Concentrações dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos (BTEX) e dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) das amostras para caracterização química do solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, e os respectivos valores de referência, de alerta e de intervenção industrial da Lista da CETESB (CETESB, 2001).

Parâmetros	Amostras										CETESB, 2001 (mg kg <sup>-1</sup> )		
	REPLAN S1	REPLAN S2	REPLAN S3	REPLAN S4	REPLAN S8	REPLAN S10	REPLAN S11	REPLAN S12	REPLAN S14	REPLAN S15	Referência	Alerta	Intervenção industrial
Benzeno (mg kg <sup>-1</sup> )	1,30	7,70	2,90	3,40	7,70	4,50	<0,10	4,50	<0,10	42	0,25	-	3
Tolueno (mg kg <sup>-1</sup> )	<0,10	<0,10	<0,10	0,17	<0,10	0,36	<0,10	0,36	<0,10	3,30	0,25	-	140
Etilbenzeno (mg kg <sup>-1</sup> )	1,3	13,0	16,0	39,0	13,0	51,0	0,73	51,0	3,3	140	0,05*	25*	50*
Xilenos (mg kg <sup>-1</sup> )	14,1	10,0	11,4	18,1	10,0	53,5	1,11	53,5	<0,10	429	0,25	-	15
TPH (mg kg <sup>-1</sup> )	53.000	94.000	110.000	43.000	94.000	71.000	180.000	81.000	200.000	130.000	50*	2525*	5000*

- Não apresentam valores de referência. \* Valores da Lista Holandesa publicada em 1994 (VROM, 1994).



**Tabela 5** – Concentrações dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) das amostras para caracterização química do solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, e os respectivos valores de referência, de alerta e de intervenção industrial da Lista da CETESB (CETESB, 2001). Em negrito, os compostos que formam  $\Sigma$  de 10 PAH.

Parâmetros	Amostras										CETESB, 2001 (mg kg <sup>-1</sup> )		
	REPLAN	REPLAN	REPLAN	REPLAN	REPLAN	REPLAN	REPLAN	REPLAN	REPLAN	REPLAN	Referência	Intervenção	
	S1	S2	S3	S4	S8	S10	S11	S12	S14	S15		Alerta	industrial
<b>Naftaleno</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	19,0	18,0	23,0	37,0	18,0	7,50	0,52	3,30	16,0	12,0	0,2	-	90
Acenaftileno (mg kg <sup>-1</sup> )	4,00	2,70	2,50	3,60	2,70	0,69	<0,05	0,33	1,10	0,82	-	-	-
Acenafteno (mg kg <sup>-1</sup> )	16,0	4,10	5,30	7,50	4,10	0,99	0,07	0,52	1,00	1,30	-	-	-
Fluoreno (mg kg <sup>-1</sup> )	24,0	12,0	15,0	17,0	12,0	3,60	0,22	2,90	6,50	4,70	-	-	-
<b>Fenantreno</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	120	25,0	38,0	55,0	25,0	13,0	0,50	7,70	18,0	15,0	-	-	-
<b>Antraceno</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	16,0	0,57	2,40	4,00	0,57	0,77	<0,05	0,33	0,19	0,78	-	-	-
<b>Fluoranteno</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	6,80	1,30	2,50	4,20	1,30	1,00	0,41	0,81	0,98	0,84	-	-	-
Pireno (mg kg <sup>-1</sup> )	42,0	2,50	11,0	20,0	2,50	4,40	2,50	2,90	2,20	3,00	-	-	-
<b>Benzo(a)antraceno</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	33,0	0,83	5,10	15,0	0,83	3,30	0,60	0,54	0,60	1,70	-	-	-
<b>Criseno</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	60,0	4,20	13,0	31,0	4,20	8,80	12,0	7,70	7,20	5,70	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno (mg kg <sup>-1</sup> )	4,50	0,36	1,20	3,50	0,36	1,10	0,90	0,36	0,62	0,36	-	-	-
<b>Benzo(k)fluoranteno</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	5,20	0,40	1,30	4,20	0,40	0,94	1,10	0,16	0,54	0,50	-	-	-
<b>Benzo(a)pireno</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	20,0	0,53	3,00	13,0	0,53	3,30	0,85	0,52	0,61	1,50	-	-	-
<b>Indenol (1,2,3-<i>cd</i>)pireno</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	0,77	<0,05	0,18	0,58	<0,05	0,16	0,11	<0,05	0,10	0,09	-	-	-
Dibenzo(ah)antraceno (mg kg <sup>-1</sup> )	0,32	0,07	0,18	1,80	0,07	0,14	0,14	<0,05	0,10	0,05	-	-	-
<b>Benzo(ghi)perileno</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	3,30	0,35	1,00	5,00	0,35	1,40	0,84	0,39	0,62	0,57	-	-	-
$\Sigma$ PAH	284,1	51,1	89,5	169	51,2	40,2	17	21,4	44,8	38,7	1**	-	40**

- Não apresentam valores de referência. \*\* Valores da Lista Holandesa publicada em 2000 (VROM, 2000).

**Tabela 6** – Concentrações dos metais nas amostras para caracterização química do solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, e os respectivos valores de referência, de alerta e de intervenção industrial da Lista da CETESB (CETESB, 2001).

Parâmetros	Amostras										CETESB, 2001 (mg kg <sup>-1</sup> )		
	REPLAN S1	REPLAN S2	REPLAN S3	REPLAN S4	REPLAN S8	REPLAN S10	REPLAN S11	REPLAN S12	REPLAN S14	REPLAN S15	Referência	Alerta	Intervenção industrial
Cromo (mg kg <sup>-1</sup> )	59	19	120	35	48	61	36	73	90	63	40	75	1.000
Zinco (mg kg <sup>-1</sup> )	55	58	370	49	75	46	130	62	190	78	60	300	1.500
Chumbo (mg kg <sup>-1</sup> )	28	<10	41	23	30	35	24	37	30	49	17	100	1.200
Níquel (mg kg <sup>-1</sup> )	110	18	45	18	12	23	19	70	13	19	13	30	300
Cobre (mg kg <sup>-1</sup> )	56	11	86	33	18	24	27	11	24	16	35	60	700
Cádmio (mg kg <sup>-1</sup> )	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3	40
Arsênio (mg kg <sup>-1</sup> )	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	3,5	15	100
Mercúrio total (mg kg <sup>-1</sup> )	0,2	<0,2	1,0	0,3	0,8	<0,2	1,4	<0,2	3,6	0,5	0,05	0,5	25
Ferro (mg kg <sup>-1</sup> )	115.000	3.800	62.900	7.150	23.000	37.700	6.630	93.900	35.900	35.900	-	-	-
Tálio sólido (mg kg <sup>-1</sup> )	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	-

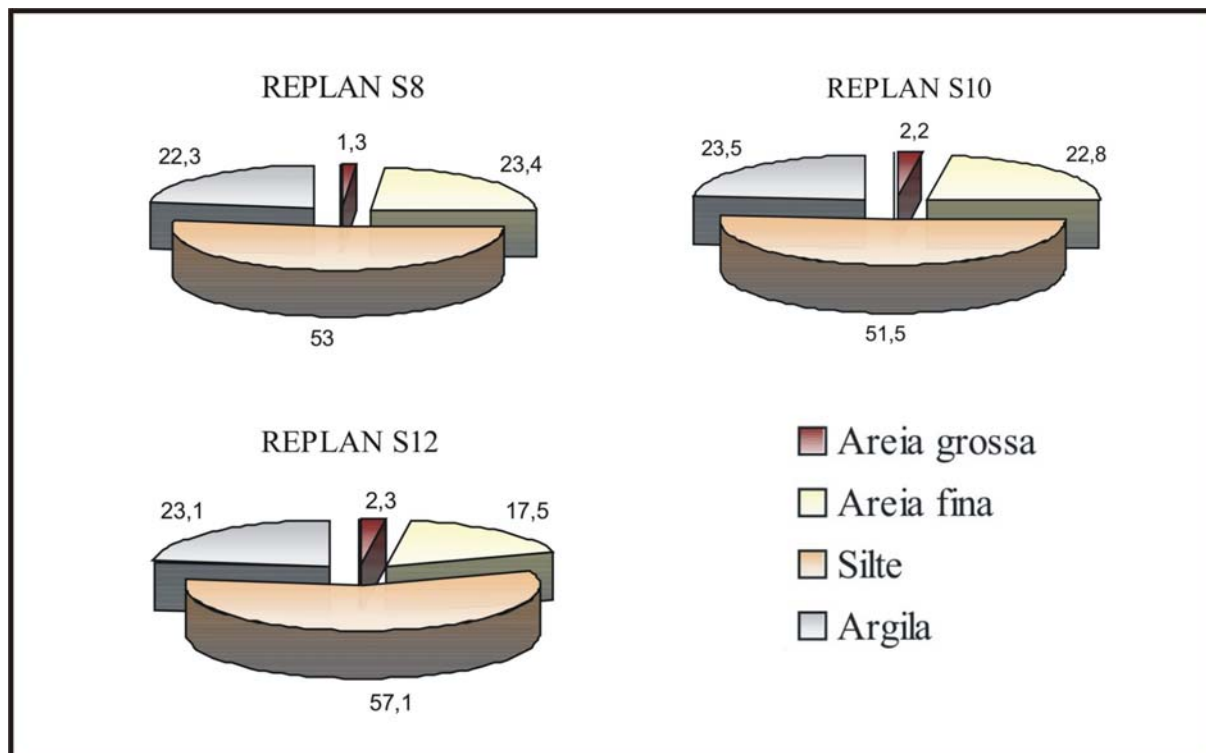
- Não apresentam valores de referência.

#### 4.1.2 Ensaio de coluna

O valor médio do pH das dez amostras foi de 6,1, com uma amplitude de variação de 5,8 a 6,3. A umidade ficou na média de 21%, sendo 11% o valor mais baixo encontrado nas dez amostras.

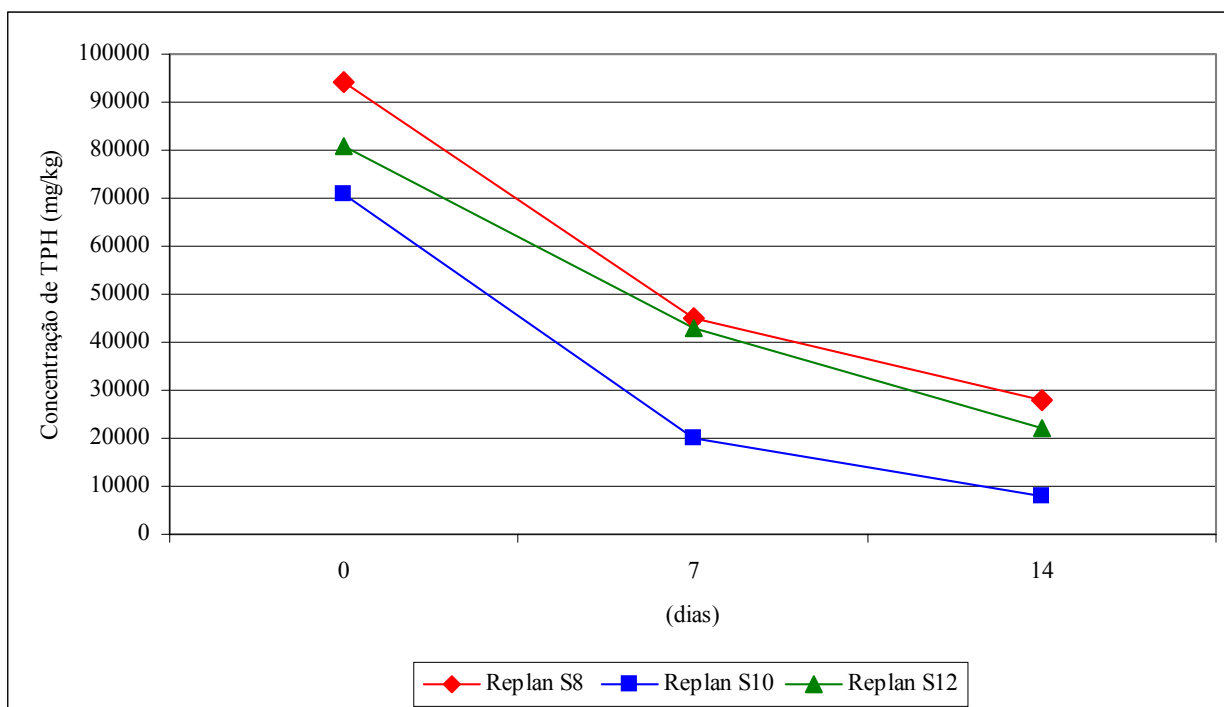
O teor médio de oxigênio das dez amostras foi 10,43%, sendo a amplitude de variação de 9,3 a 11,8.

As análises granulométricas das dez amostras de solo indicaram que a textura predominante é a franco argilosa (Figura 25).



**Figura 25** – Análise granulométricas das amostras do solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, utilizadas para o ensaio de coluna.

Os resultados obtidos nos três ensaios de coluna mostram decréscimos nas concentrações de TPH após o tratamento para todas as amostras (Figura 26). Todas as três amostras ficaram, após 14 dias, com concentrações abaixo de 30.000mg kg<sup>-1</sup>.



**Figura 26** – Concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) durante o ensaio de coluna, nas amostras de solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP.

A taxa de degradação média de TPH obtida pelo ensaio de coluna foi de 77,2% em 14 dias, conforme pode ser visto na Tabela 7. A amostra REPLAN S10 obteve as maiores taxas durante todo o ensaio.

**Tabela 7** – Taxa de degradação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) nas amostras de solo contaminado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, submetidas ao ensaio de coluna.

Amostras	Taxa de degradação 7 dias (%)	Taxa de degradação 14 dias (%)	Taxa de degradação relativa 7 a 14 dias (%)
REPLAN S8	52,1	70,2	37,8
REPLAN S10	71,8	88,6	59,5
REPLAN S12	46,9	72,8	48,8

## 4.2 Gerenciamento do solo contaminado e caracterização final

### 4.2.1 Gerenciamento do solo contaminado

Durante a etapa de gerenciamento, foram destinadas ao aterro classe II 21.050t. Para tratamento na estação de biorremediação foram encaminhadas 51.334t, classificadas como classe I (Figura 27).



**Figura 27** – Vista da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, após a remoção do solo contaminado, junho de 2003.

### 4.2.2 Caracterização final

A Tabela 8 mostra os valores médios e a amplitude de variação das concentrações dos parâmetros BTEX e TPH obtidos nas análises das 36 amostras coletadas após a remoção do solo contaminado. Os resultados obtidos mostram, comparados com os valores orientadores estabelecidos nas Lista da CETESB e na Lista Holandesa, que todas as 36 amostras ficaram abaixo dos valores de intervenção e de alerta, quando existentes.

**Tabela 8** – Valores médios e amplitude de variação das concentrações dos parâmetros benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos (BTEX) e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) nas amostras de solo para caracterização final da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP, e os respectivos valores de referência, alerta e intervenção industrial da Lista da CETESB (CETESB, 2001).

Parâmetros	Valor médio	Valor mínimo	Valor máximo	CETESB, 2001 (mg kg <sup>-1</sup> )		
				Referência	Alerta	Intervenção industrial
Benzeno (mg kg <sup>-1</sup> )	<0,01	<0,01	<0,01	0,25	-	3,00
Tolueno (mg kg <sup>-1</sup> )	0,030	0,010	0,329	0,25	-	140,00
Etilbenzeno (mg kg <sup>-1</sup> )	0,013	0,010	0,116	0,05*	25*	50*
Xilenos (mg kg <sup>-1</sup> )	0,004	0,016	0,109	0,25	-	15,00
TPH (mg kg <sup>-1</sup> )	0,24	0,10	3,15	50*	2525*	5000*

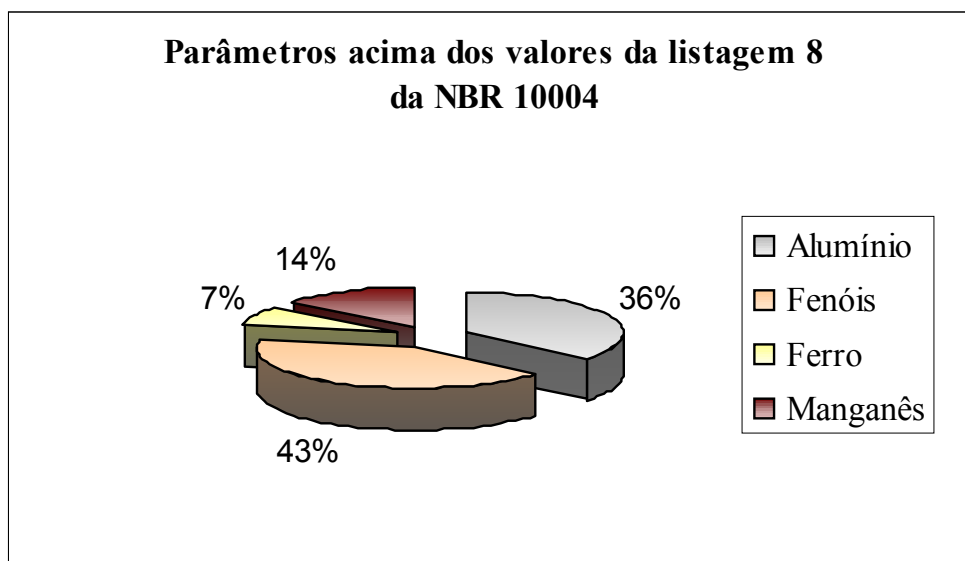
- Não apresentam valores de referência. \* Valores da Lista Holandesa publicada em 1994 (VROM, 1994).

Nas oito amostras submetidas à análise da massa bruta (NBR 10004 - ABNT, 1987), verificou-se que as oito amostras são classificadas como resíduo classe II.

No teste de lixiviação (NBR 10005 - ABNT, 1987a), nenhuma das oito amostras ultrapassou os limites da listagem 7 da NBR 10004 (ABNT, 1987), enquadrando, portanto, todas as amostras como resíduo classe II.

No teste de solubilização de resíduos, que serve para diferenciar resíduos classe II de classe III, os únicos parâmetros que ultrapassaram os limites da listagem 8 da NBR 10004 (ABNT, 1987) são alumínio, fenóis, ferro e manganês, enquadrando o resíduo na classe II.

A Figura 28 mostra a porcentagem das oito amostras de solo, analisadas para caracterização final da MA, Paulínia – SP, que apresentaram as concentrações dos parâmetros alumínio, fenóis, ferro e manganês, acima dos valores da listagem 8 da NBR 10004 (ABNT, 1987).



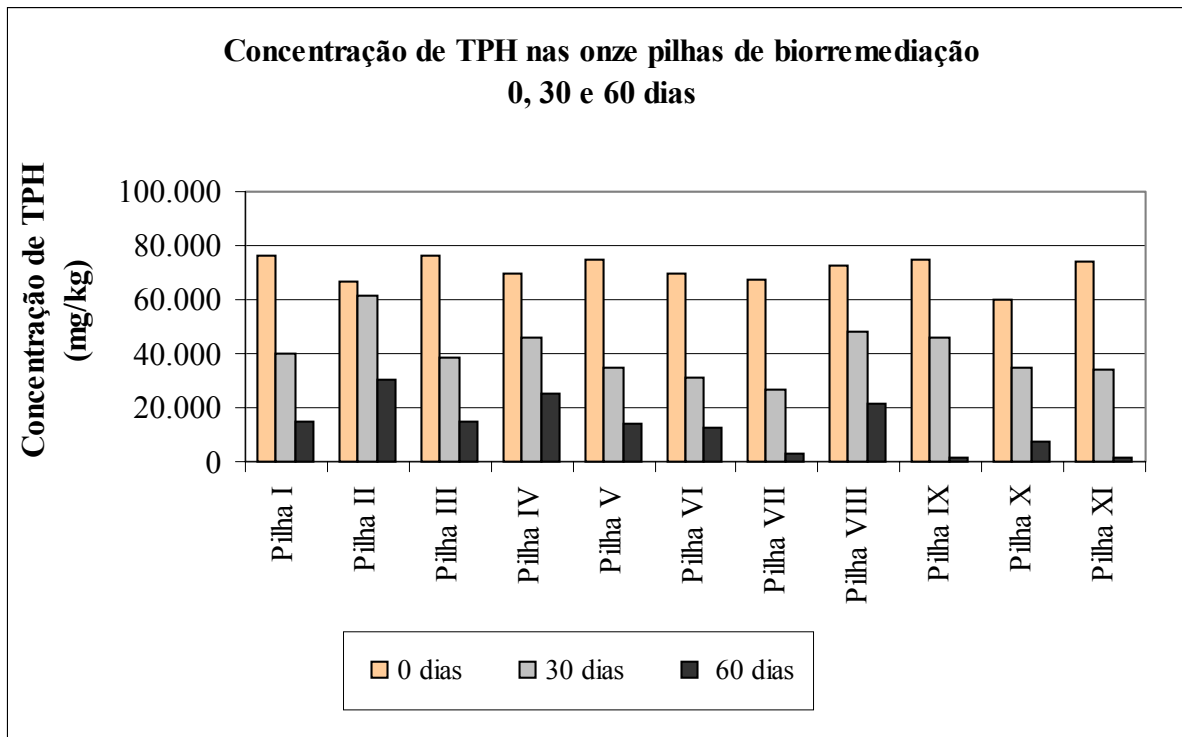
**Figura 28** – Frequência de ocorrência dos parâmetros alumínio, fenóis, ferro e manganês, acima dos valores da listagem 8 (NBR 10004 - ABNT, 1987), nas amostras de solo para caracterização final da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP.

#### 4.3 Tratamento na estação de biorremediação

Para o parâmetro benzo(a)pireno, os resultados ficaram em todas as onze amostras abaixo do nível de detecção de  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$  e por isso não são graficamente ilustrados.

Os resultados obtidos no tratamento em biopilhas mostram decréscimos nas concentrações de TPH (Figura 29) para todas as pilhas. Após 60 dias, todas as pilhas mostram valores abaixo de  $50.000 \text{ mg kg}^{-1}$ . As pilhas IX, XI e VII mostram os valores mais baixos após 60 dias,  $1642 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $1524 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $3252 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Das onze pilhas, somente três (pilhas II, IV e VIII) ficaram com valores acima de  $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$ .

A Tabela 9 apresenta as taxas de degradação de (TPH) nas pilhas em 30, 60 e entre 30 e 60 dias de tratamento na estação de biorremediação em Paulínia – SP.



**Figura 29** – Concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) nas onze pilhas de biorremediação do solo contaminado escavado da Mina de Argila/REPLAN, Paulínia – SP.

**Tabela 9** – Taxa de degradação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) das pilhas em 30, 60 e entre 30 e 60 dias de tratamento na estação de biorremediação em Paulínia – SP.



<b>Pilhas de biorremediação</b>	<b>Taxa de degradação 30 dias (%)</b>	<b>Taxa de degradação 60 dias (%)</b>	<b>Taxa de degradação relativa 30 a 60 dias (%)</b>
Pilha I	48,14	80,29	62,00
Pilha II	8,67	54,71	50,41
Pilha III	49,14	80,35	61,35
Pilha IV	34,82	63,56	44,09
Pilha V	53,98	81,12	58,99
Pilha VI	55,75	81,67	58,57
Pilha VII	60,66	95,16	87,69
Pilha VIII	34,13	70,11	54,63
Pilha IX	38,92	97,97	96,67
Pilha X	41,92	87,20	77,97
Pilha XI	54,37	97,78	95,14

As pilhas VII, VI e XI apresentaram as melhores taxas de degradação em 30 dias, sendo estas de 60,66 %, 55,75% e 54,7%, respectivamente. Entre 30 e 60 dias, as pilhas IX, XI e VII apresentaram as melhores taxas de degradação com os respectivos valores de 96,67%, 95,14% e 87,69%. No desempenho total, ou seja, em 60 dias, as pilhas IX, XI e VII apresentaram as melhores taxas de degradação com 97,97%, 97,78% e 95,16%, respectivamente. Em todas as pilhas, a taxa de degradação após 30 dias foi menor do que a taxa de degradação entre 30 e 60 dias. Das onze pilhas, somente duas (pilhas II e IV) não alcançaram uma taxa de degradação acima de 70%. A pilha II mostrou a menor taxa de degradação das onze pilhas após 30 e 60 dias, merecendo destaque a taxa de 8,67% nos primeiros 30 dias.

Na análise estatística, verificou-se que as médias das concentrações de TPH durante cada período de tratamento diferiram significativamente entre si ( $p < 0,01$ ).

## 5 Discussão

Com o propósito de realizar uma remediação da área aplicando uma técnica *ex situ* e a transformação dos resíduos classe I em resíduos classe II, segundo a NBR 10004 (ABNT, 1987), através de biorremediação com o processo Terraferm<sup>®</sup> para posterior destinação em aterro sanitário, fez-se necessária uma caracterização química qualitativa e quantitativa mais específica do solo/resíduo da MA, uma vez que as avaliações ambientais anteriores descreviam basicamente uma contaminação de TPH (GEO RADAR, 2001).

Ururahy *et al.* (1998) definem “borras oleosas” como resíduos oleosos e viscosos, que são gerados na indústria petrolífera e têm uma composição extremamente variada. Para uma borra oleosa da Refinaria de Duque de Caxias (REDUC), em Campos Elísios – RJ, os mesmos autores mencionam a ausência de compostos voláteis e a preponderância de compostos pesados ( $>C_{19}$ ) devido à faixa de destilação (289°C - 550°C). A análise quantitativa e qualitativa do material da MA confirma esta heterogeneidade da borra oleosa, resíduo que predominantemente foi depositado na MA. Os resultados mostram a existência de uma contaminação com TPH, como mencionado nos relatórios anteriores. Na maioria das amostras, porém, não foi comprovada a presença de hidrocarbonetos com cadeias longas acima de  $C_{19}$  (duas exceções com até  $C_{32}$ ) como Ururahy *et al.* (1998) mostram no caso da REDUC. Na MA dominam iso-alcanos e n-alcanos com até no máximo  $C_{19}$ , além disto, tem-se monoaromáticos e aromáticos policíclicos em menor quantidade.

Em todas as amostras, foram detectados fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano) e pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano), parafinas ramificadas com 18 carbonos e 19 carbonos respectivamente, que segundo Warrelmann (2000) são considerados extremamente resistentes à biodegradação. Conforme Geller (2000), estes dois compostos podem servir como “padrão interno” por serem compostos de difícil degradação. Ururahy *et al.* (1998) destacam, também, a possibilidade de usar estes compostos para o monitoramento do grau de contaminação ambiental, usando o

desaparecimento destes compostos como indicador da eficácia de um tratamento biológico.

Existe a possibilidade de usar estes compostos como indicadores para a determinação da idade do passivo ambiental. Avaliando a relação de pristano com  $nC_{17}$  e fitano com  $nC_{18}$ , pode-se aplicar fórmulas matemáticas, como, por exemplo, a encontrada em Christensen & Ertel (2000). Os autores destacam a aplicabilidade destes cálculos para contaminações com menos de 20 anos, sendo que, para contaminações mais antigas, o grau de exatidão baixa bastante.

Contaminações mistas, por exemplo, de óleo diesel e gasolina, também dificultam a determinação da idade do passivo ambiental. No caso da MA, já se sabia da heterogeneidade da contaminação e da idade do passivo ambiental. Na MA, a presença dos compostos fitano e pristano em todas as amostras serviu para a verificação de que já houve uma degradação biológica (atenuação natural). Senn & Johnson (1987) descrevem a possibilidade de usar a presença de fitano e pristano e o desaparecimento n-alcenos com cadeias mais longas como indicativo de uma degradação biológica. Levando em conta a história da MA, pode-se afirmar que houve um “envelhecimento” da contaminação, neste caso das borras oleosas e do solo contaminado, por meio de biodegradação. Porém as altas concentrações de TPH após um período de mais de 20 anos indicam também que esta biodegradação ou atenuação natural não deve chegar ao nível satisfatório (valor de alerta da Lista Holandesa –  $2.525\text{mg kg}^{-1}$  de TPH). Contudo, pode-se afirmar que há microrganismos adaptados ao solo contaminado da MA capazes de degradar TPH.

Os resultados das análises quantitativas do parâmetro TPH podem ser considerados altos. De acordo com Cookson (1995), o tratamento biológico de solos contaminados com TPH em concentrações maiores de  $50.000\text{mg kg}^{-1}$  podem ser ineficientes. Segundo Geller (2000), concentrações desta ordem podem ter efeito tóxico sobre os microrganismos e assim inibir um tratamento eficaz. Nocentini & Pinelli (2001) mencionam o problema da concentração residual, por exemplo, quando a fração residual da contaminação permanece não degradada. Acredita-se que valores acima de  $50.000\text{mgkg}^{-1}$  podem inviabilizar economicamente a aplicação do processo Terraferm<sup>®</sup> quando o alvo da remediação são valores como  $300 - 500\text{mg kg}^{-1}$ , como ocorrem em

alguns casos na Alemanha (BMBF, 2000), pois o tempo de remediação pode aumentar bastante e as medidas corretivas deste fator limitante podem ficar desproporcionais na relação custo benefício.

Os hidrocarbonetos aromáticos como BTEX são caracterizados por uma alta volatilidade devido à alta pressão de vapor e ao baixo ponto de ebulição (FITTKAU, 1984). Num caso de derramamento de produtos que contém compostos aromáticos, os mesmos são rapidamente volatilizados (FINOTTI *et al.*, 2001). Este efeito de volatilização e a composição original do resíduo depositado com concentrações não muito elevadas de compostos aromáticos voláteis explicam os valores relativamente baixos de BTEX na MA em comparação com as altas concentrações de TPH.

Os PAH são compostos que ficam, com o aumento do número dos anéis, menos solúveis e assim menos disponíveis para a biodegradação (PFEIFER, 1998). Assim o naftaleno com um anel é perfeitamente mineralizado, enquanto que o benzo(a)pireno necessita o co-metabolismo que pode ser iniciado por meio da adição de matéria orgânica (ODENSASS & SCHROERS, 1997 ; GUERIN, 1999). Nocentini & Pinelli (2001) comprovam que a biodegradação de PAH (2 a 3 anéis) em solos argilosos, com concentrações maiores que  $2.000\text{mg kg}^{-1}$ , alcança taxas de degradação de 75%. O único parâmetro listado pela CETESB (2001) é o naftaleno que, em nenhuma amostra, ultrapassou o valor de intervenção de  $90\text{mg kg}^{-1}$ . A Lista Holandesa estabelece para a soma de 10 PAH prioritários o valor de intervenção de  $40\text{mg kg}^{-1}$ , sendo que este valor foi ultrapassado por oito amostras de solo coletadas na caracterização química inicial. No entanto, quando comparado o valor de PAH (soma 10) das amostras com o valor único estabelecido pela Lista da CETESB, verifica-se que este ultrapassou somente em uma amostra o valor. No caso do solo contaminado da MA, os PAH têm um papel secundário, pois os valores podem ser considerados relativamente baixos visando à remoção e ao posterior tratamento biológico. Comparando estes valores com os valores e taxas descritos por Nocentini & Pinelli (2001), pode-se esperar uma eliminação desta contaminação durante o tratamento biológico. O parâmetro benzo(a)pireno foi estabelecido pela CETESB como parâmetro de controle para a estação de biorremediação das empresas SAPOTEC LTDA. e ESTRE LTDA. por se tratar de um PAH de mais difícil degradação devido à sua estrutura com cinco anéis.

Segundo Shi *et al.* (2002), metais pesados em concentrações excessivas podem ter um impacto grande sobre a atividade biológica dos microrganismos no solo. Este fato é de bastante importância na avaliação da biodegradabilidade de materiais contaminados com petróleo e seus derivados, uma vez que pode ter uma co-contaminação com metais pesados. Uma concentração acima de  $2.500\text{mg kg}^{-1}$  de metais pesados pode ser tóxica para certos microrganismos e/ou inibir o crescimento microbiano no solo (ALEXANDER, 1994). Os resultados das análises dos metais mostram concentrações consideradas baixas, indicando que estes não são limitantes para o processo de biodegradação do material oriundo da MA.

O alto teor de ferro nas amostras foi confirmado pelo trabalho de Kiang *et al.* (2003), que também mostra valores altos de alumínio no solo contaminado da MA. Estes elementos são considerados naturais para a maioria dos solos do Estado de São Paulo. Scheffer *et al.* (1998) confirmam, especialmente para o elemento ferro, a baixa toxicidade para os microrganismos, uma vez que ferro é necessário para a atividade biológica. Os valores elevados de ferro e alumínio são considerados normais, estando os microrganismos adaptados à estas concentrações.

Os microrganismos requerem um pH ótimo para seu desenvolvimento, assim pode-se dizer que a maioria das bactérias cresce melhor na faixa "neutra" (pH 6,0 - 8,0). Schlegel (1985) relata que fungos e bactérias de ácido láctico preferem um ambiente mais ácido (pH 4,0 – 5,5) enquanto que algumas bactérias nitrificadoras preferem um ambiente alcalino (pH 8 – 9). Dependendo do pH encontrado no solo contaminado, existe então uma pré-seleção dos microrganismos, que não são necessariamente especialistas na degradação dos respectivos contaminantes, fazendo-se necessárias medidas corretivas, tais como a adição de cal. Ao mesmo tempo, uma mudança do pH para faixas mais básicas ou mais ácidas, devido aos processos de decomposição durante o tratamento, pode favorecer microrganismos não desejados na remediação (FRITSCHÉ, 1999). Os valores de pH encontrados nas amostras da caracterização inicial estão na faixa considerada "ótima" para a biorremediação (5,5 – 8,5), segundo Hoffmann & Viedt (1998). A manutenção destes valores de pH durante o processo de biorremediação é importante, já que um pH baixo (<4,2) pode aumentar a solubilidade dos metais e assim aumentar a toxicidade para os microrganismos (SIDDIQUE *et al.*, 2002). Normalmente o solo tem a capacidade de tamponar o pH nas faixas originais,

assim não é necessária a aplicação de mediadas corretivas. Durante o ensaio de coluna, verificou-se que o pH das amostras manteve-se dentro da amplitude definida na caracterização inicial, indicando que o solo em questão manteve sua capacidade de tamponamento.

Nocentini & Pinelli (2001) descrevem que o tamanho dos agregados de solos silto-argilosos é um parâmetro crítico para a aplicação de biopilhas. Em ensaios com solos parecidos com os solos contaminados da MA, ou seja, solos com textura franco-argilosa (20% argila, 70% silte, 10% areia), os mesmos autores mostraram que as taxas de degradação da contaminação com PAH aumentaram significativamente por meio de homogeneização, uma vez que esta leva à diminuição dos agregados e ao incremento da disponibilidade de oxigênio. Nocentini & Pinelli (2001) ainda mencionam a importância da adição de material estrutural para o aumento do nível de oxigênio macroscópico.

Huesemann & Truex (1996) destacam a importância da difusão do oxigênio no solo a ser tratado para garantir o oxigênio disponível necessário para a degradação biológica de hidrocarbonetos. As concentrações de oxigênio encontradas no solo contaminado da MA são em média dez vezes maiores do que o limite mínimo de 1% de volume para biodegradação, mencionado por Hupe *et al.* (1999). A disponibilidade de oxigênio foi garantida durante todo o ensaio em coluna, assim a degradação promovida era definitivamente aeróbica.

Como o teor de oxigênio, a umidade está diretamente ligada à textura, já que ambos preenchem os poros do solo. Solos finos, por exemplo, têm poros menores do que solos arenosos, mas a porcentagem do volume dos poros aumenta em solos finos. Este fato influencia diretamente na capacidade de retenção de água, assim solos siltosos ou argilosos conseguem manter a umidade por um período maior nos micróporos (SCHEFFER *et al.*, 1998; NOCENTINI & PINELLI, 2001). A umidade média da MA ficou em torno de 21%. Os valores considerados aceitáveis para uma biorremediação, especialmente levando em conta que se trata de um solo silto-argiloso, são descritos por Cookson (1995) na faixa de 12 a 16% e por Warrelmann (2000) em torno de 30%.

Durante a avaliação da biotratabilidade do solo contaminado da MA no ensaio de coluna, escolheu-se o TPH como parâmetro de controle, já que as análises da

caracterização destacaram este parâmetro como componente dominante na contaminação do solo da MA. Os resultados mostraram que, em somente 7 dias, as concentrações de TPH chegaram abaixo do valor estabelecido como valor alvo de 50.000mg kg<sup>-1</sup>. Após 14 dias as três amostras mostraram concentrações abaixo de 30.000mg kg<sup>-1</sup>. As taxas de degradação após 14 dias de ensaio estavam significativamente acima do valor de 60% (em 21dias) estabelecido por Hoffmann & Viedt (1998) como valor que indica um possível sucesso da biorremediação (com chances "muito boas").

As altas taxas de degradação se explicam através do tipo de contaminação. A análise qualitativa do solo da MA identificou basicamente n-alcenos e iso-alcenos. Warrelmann (2000) confirma uma ótima degradabilidade para estes compostos. Olson *et al.* (1999) estabelecem a seguinte relação entre a estrutura dos hidrocarbonetos e a sua resistência relativa à biodegradação: **n-alcenos > alcenos ramificados e cíclicos > aromáticos > compostos polares**. Porém, segundo o mesmo autor, em cada classe estrutural a alquilação ou substituição em geral aumenta a resistência dos hidrocarbonetos ao ataque biológico. Esta seqüência de degradabilidade é explicada pela estrutura química que, segundo Volkering *et al.* (1998), tem mais importância do que o estado de agregação. Os autores destacam a importância do transporte dos contaminantes contidos no solo até a fase aquosa, já que a princípio todos os processos de metabolismo acontecem em solução aquosa. Assim a solubilidade que é determinada diretamente pela estrutura química do composto tem um papel importante na velocidade da degradação biológica. No caso do solo contaminado da MA, a composição do TPH era de basicamente compostos alifáticos, que têm a capacidade de formar cadeias estáveis. Quando há somente ligações simples nestas cadeias e todas as outras ligações são saturadas com hidrogênio, tem-se alcenos, sendo n-alcenos os que têm ligações lineares e iso-alcenos os que tem ligações ramificados. Segundo Hoffmann & Viedt (1998), alcenos com cadeias de 9 até 20 átomos de carbono são degradados mais facilmente do que compostos com cadeias mais curtas devido à maior solubilidade, que aumenta o efeito tóxico sobre a membrana citoplasmática dos microrganismos. Já compostos com cadeias acima de C<sub>20</sub> tem uma solubilidade inferior e assim são menos disponíveis para os microrganismos (BALBA *et al.*, 1998).

A partir dos resultados do ensaio piloto, pode-se afirmar que o solo contaminado da MA mostrava todas as condições para ser submetido a um tratamento biológico, através da aplicação do processo Terraferm<sup>®</sup>.

O tratamento das onze pilhas mostrou que, em 60 dias de tratamento, a redução do TPH aconteceu em todas as pilhas, sendo que todas ficaram significativamente abaixo do alvo de 50.000mg kg<sup>-1</sup>. Somente três pilhas não alcançaram valores abaixo de 20.000mg kg<sup>-1</sup> e quatro pilhas ficaram abaixo de 10.000mg kg<sup>-1</sup>. A taxa média de degradação após 60 dias era de 80,9%. Levando em conta o alvo da remediação, os resultados do tratamento com Terraferm<sup>®</sup> obtiveram sucesso.

Henke (1994) mostra um caso de contaminação em solos com TPH causado por um tanque de armazenamento de querosene, na Alemanha, onde se conseguiu uma degradação de 85% do TPH através de biorremediação com o processo de biopilha. Para a aplicação do processo Terraferm<sup>®</sup>, a empresa ZECH UMWELT GMBH menciona taxas de 60 a 95% de degradação (BMBF, 2000). Segundo a USEPA (1998), uma taxa de degradação de 95% pode ser considerada como valor limite de processos com biopilha.

Brown *et al.* (1998) descrevem um tratamento com biopilhas em escala piloto de uma contaminação de solo, já alterada, com compostos de petróleo, contendo 30.000mg kg<sup>-1</sup> de TPH. Estes autores mencionam que as taxas de degradação atingidas em ensaios, com diferentes aditivos e relações C:N, são de 50 a 62% em onze dias. Os mesmos correlacionam estas taxas relativamente baixas com a complexidade estrutural do TPH, já que os n-alcenos e iso-alcenos não foram mais detectados nas análises e os compostos que permaneceram são complexos, tais como, hidrocarbonetos cíclicos e ramificados.

Comparados com os exemplos acima, os resultados deste trabalho podem ser considerados dentro dos padrões conhecidos da biorremediação de solos contaminados com TPH por meio de processos com biopilhas. Na avaliação dos resultados, é importante não somente a comparação das taxas de degradação, mas também a verificação dos valores absolutos, uma vez que taxa alta não necessariamente coincide com o alcance do valor alvo da remediação.



A curva de degradação mostrou que a taxa de degradação aumentou após 30 dias de tratamento, sendo este aumento expressivo na metade das pilhas. A fase inicial da degradação pode ser retardada por populações reduzidas de microrganismos devido às condições locais do solo antes da remoção (WARRELMANN, 2000; ELEKTOROWICZ, 1993). O intervalo de 30 dias para amostragem e análise é muito longo e não permite uma avaliação melhor da curva de degradação.

A não detecção do parâmetro benzo(a)pireno confirma a hipótese de que a contaminação do solo com PAH era secundária na MA. Trabalhos como os de Brown *et al.* (1998), Pfeifer (1998) e Odensass & Schroers (1997) confirmam a possibilidade de biorremediação de PAH, especialmente em concentrações baixas.

Dez das onze pilhas alcançaram o objetivo do tratamento de transformar um resíduo de classe I em resíduo de classe II, isto em apenas 30 dias de tratamento. Após 60 dias, todas as pilhas mostraram valores significativamente abaixo do valor de  $50.000\text{mg kg}^{-1}$ , valor considerado na literatura bastante alto (NOCENTINI & PINELLI, 2001; HOFFMANN & VIEDT, 1998). Por isso, o tratamento seguiu até serem alcançados valores bem abaixo do valor alvo.

Na avaliação estatística dos resultados das onze pilhas, mostrou-se uma variabilidade grande na degradação. As médias das concentrações de TPH durante cada período de tratamento (0 – 30 dias e 30 – 60 dias) diferiram significativamente entre si ( $p < 0,01$ ).

Para o tratamento em escala industrial, esperou-se curvas de degradação mais homogêneas para as onze pilhas, já que o objetivo do processo Terraferm<sup>®</sup> é a otimização das condições ambientais de tratamento. No início do processo da biorremediação, todos os fatores encontravam-se em faixas consideradas ótimas ou não-limitantes. A alta variabilidade da degradação mostra que o processo não seguiu o mesmo padrão em todas as pilhas. Uma alta variabilidade no tratamento em biopilhas em escala industrial pode ser atribuída a fatores como teor de nutrientes, pH, umidade, teor de metais pesados, textura, teor de oxigênio ou alterações de temperatura de tratamento (COOKSON, 1995; HUPE *et al.*, 1999; SEMPLE *et al.*, 2001). O ensaio piloto mostrou que estes fatores podiam ser considerados não-limitantes na fase inicial

do tratamento nas pilhas, com exceção da textura. Para compensar possíveis desvantagens causadas pelo solo franco-argiloso, realizou-se um pré-tratamento com homogeneização e adição de material estrutural nas proporções recomendados pelo manual de operação do processo Terraferm<sup>®</sup> (BMBF, 2000).

Durante o processo de biodegradação, onde acontece a transformação dos contaminantes em biomassa, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, supõe-se que a alguns fatores sofreram alterações. Para o teor de nutrientes, a umidade e o pH, que foram monitorados durante todo o processo, pode-se afirmar que os mesmos se mantiveram nas faixas consideradas não limitantes. Suspeita-se que a disponibilidade do oxigênio durante o tratamento não foi garantida em quantidade suficiente em todas as partes das pilhas. Isto pode ter influenciado o processo de degradação. Outra possível razão para a alta variabilidade dos resultados pode ser a influência da temperatura de tratamento nas pilhas.

A degradação biológica dos TPH acontece, a princípio, de forma aeróbica, porém o oxigênio pode virar fator limitante, devido à textura do solo, excesso de água, compactação do solo em pilhas altas ou simplesmente devido à alta demanda de oxigênio dos microrganismos durante o processo de degradação. Nestes casos, existem bactérias capazes de mudar da respiração aeróbica (oxigênio como acceptor de elétrons) para anaeróbica, aproveitando o nitrogênio para a oxidação dos compostos orgânicos (Geller, 2000). O mesmo autor menciona que a degradação de TPH em condições anaeróbicas pode ocorrer também por meio de bactérias capazes de aproveitar sulfato como acceptor de elétrons, resultando na formação de ácidos orgânicos e hidrogênio. Segundo Koning (2002), a degradação de TPH em condições anaeróbicas é fortemente limitada e reduz a velocidade do processo significativamente, baixando assim a eficiência do tratamento. Para conseguir uma degradação ilimitada do TPH, é necessário garantir que, em todas as partes das pilhas, o teor de oxigênio fique acima de 1% de volume (HUPE *et al.*, 1999).

A disponibilidade de oxigênio nas onze pilhas pode ter ficado alterada devido a dois fatores: a altura das pilhas e/ou a atividade microbiana acelerada. Em pilhas sem sistema de aeração, a entrada do oxigênio é garantida através do revolvimento que deve promover além da disponibilização do oxigênio novamente uma homogeneização. Durante os intervalos do revolvimento, o oxigênio é disponibilizado passivamente por

meio de difusão (HUESEMANN & TRUEX, 1996). O coeficiente da difusão de oxigênio é basicamente influenciado pelas propriedades físicas do solo. Solos com textura fina têm um coeficiente inferior ao de solos arenosos. A porosidade dos solos finos pode ser influenciada negativamente através de um alto teor de água e uma forte compactação, ambos dificultando ou até inviabilizando a passagem do oxigênio (KONING, 2002). O impacto negativo de uma compactação ou de um alto teor de água mostram-se mais no centro das pilhas, devido à ação da gravidade. Assim, analisando-se uma secção transversal da pilha, verifica-se que quanto mais distante da superfície maior a tendência de se formarem zonas anaeróbicas (FEHMIDAKHATUM & AARON, 2000).

Todas as pilhas tinham concentrações iniciais de cerca de 70.000mg kg<sup>-1</sup> de TPH. Segundo Kästner (2000), concentrações altas de carbono orgânico levam rapidamente a condições aneróbicas através da atividade microbiana. Observou-se que houve uma diminuição da concentração de TPH, sendo que em algumas pilhas em até 30.000 a 40.000mg kg<sup>-1</sup> nos primeiros 30 dias de tratamento e que em outras esta diminuição chegou somente à metade destes valores. Isto indica que em algumas pilhas não houve disponibilidade de oxigênio suficiente durante os intervalos de revolvimento.

O processo Terraferm<sup>®</sup> é uma técnica de biorremediação aplicada basicamente em condições climáticas europeias. Kästner (2000) recomenda uma temperatura de 25 a 35°C nas pilhas de tratamento e Tamburini *et al.* (1997) indicam uma temperatura de 40°C para obter as melhores taxas de degradação biológica. As médias das temperaturas mínima e máxima da região de Paulínia, 18,0 e 25,4<sup>0</sup>C, podem ser consideradas cerca de 10 a 15<sup>0</sup>C acima da temperatura média da Alemanha. As temperaturas nos galpões de tratamento aumentam ainda mais com a forte insolação, podendo chegar até 35 a 45<sup>0</sup>C. Koning (2002) considera um aumento da temperatura como vantajoso, já que a solubilidade dos contaminantes e a atividade microbiana aumentam. Supõem-se que a temperatura elevada da região de Paulínia pode influenciar positivamente os resultados do processo Terraferm<sup>®</sup>, uma vez que a temperatura externa elevada pode facilitar o alcance das temperaturas internas consideradas ótimas para a atividade microbiana.

Segundo Hupe (1998), a aplicação de técnicas biológicas *in situ* nas quais o solo contaminado não é escavado é bastante limitada em comparação com técnicas *ex situ*,

como biopilhas ou biorreatores. Os autores destacam uma baixa permeabilidade do solo a ser tratado como fator mais limitante, especialmente quando a contaminação atinge profundidades acima de um metro. No caso da MA, optou-se por uma técnica *ex situ*, uma vez que o solo é franco-argiloso com baixa permeabilidade, e a contaminação atingiu profundidades de até 3,5 metros.

Após a remoção de 21.050t de resíduo classe II e 51.334t de resíduo classe I, a avaliação final da área da MA comprovou a eficiência da remediação com a técnica *ex situ*. Todos os resultados para os parâmetros TPH e BTEX estavam nos níveis de referência comparados com a Lista da CETESB e a Lista Holandesa, ambos aplicados para a avaliação de áreas contaminadas. Contudo, como o objetivo da remediação era a remoção de todos os solos classificados como resíduos classe I e II, teve-se que analisar o solo restante da MA segundo a NBR 10004 (ABNT, 1987). Cabe ressaltar que esta norma deve ser aplicada apenas para a classificação de resíduos sólidos, pois ela estabelece valores visando à destinação final dos mesmos. Os parâmetros alumínio, fenóis, ferro e manganês levaram o solo restante da área a ser classificado como resíduo classe II. A CETESB (2001) não estabelece valores orientadores para os elementos ferro, alumínio e manganês por serem naturais dos solos tropicais. As concentrações de fenóis estavam no nível do valor de referência da Lista Holandesa, devendo-se também ser considerados constituintes naturais. Assim comprovou-se que a contaminação do solo da MA com compostos orgânicos foi remediada até níveis considerados "limpos".

Em todas as etapas da avaliação, remediação e destinação do material oriundo da MA mostrou-se a falta de valores orientadores para o parâmetro TPH, tanto na Lista da CETESB, quanto na NBR 10004 (ABNT, 1987), ou seja, na legislação vigente no Estado de São Paulo. Além disto, não há, até o presente momento, normas que estabeleçam critérios para o reuso de solos tratados, considerando que o objetivo dos tratamentos biológicos, além de transformações de resíduo classe I em classe II, pode ser o reuso do solo tratado. Por falta desta normativa, a CETESB recomenda a aplicação do valor de alerta para o reuso de solos tratados. Lembrando que no caso da MA, o objetivo não era o reuso do solo, mas sim a transformação de resíduo classe I em resíduo classe II.

Na Alemanha, o processo Terraferm<sup>®</sup> é amplamente aplicado na remediação de solos contaminados com TPH (BMBF, 2000; FEITKENHAUER *et al.*, 1996; HUPE *et al.*, 1999). Na avaliação de todos os resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que a transferência da tecnologia de biorremediação através da aplicação do processo de Terraferm<sup>®</sup> foi realizada com sucesso. O custo da aplicação do processo é duas a quatro vezes menor do que o de técnicas como co-processamento e incineração, sendo assim uma alternativa às técnicas predominantes usadas em casos parecidos com o da MA. Pode-se afirmar que a aplicação do processo Terraferm<sup>®</sup> é economicamente viável e eficaz nas condições climáticas do Estado de São Paulo.

## 6 Conclusões

Com base nos resultados obtidos no trabalho, conclui-se que:

- O solo da MA estava contaminado de forma heterogênea, com elevados valores de TPH, sendo basicamente composto de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos e iso-alcenos). Além disto, os compostos BTEX e PAH tiveram um papel secundário no cenário da contaminação. A concentração dos metais analisados estava abaixo dos valores de intervenção da Lista da CETESB.
- A presença dos compostos pristano e fitano com o desaparecimento de n-alcenos de cadeias mais longas, com mais de 20 carbonos, indica que já houve uma forte atenuação natural na MA.
- As taxas de degradação do ensaio de coluna mostram que o processo Terraferm<sup>®</sup> pôde ser aplicado, apresentando ótimas chances para a biorremediação em escala industrial dos solos contaminados da MA.
- As concentrações de metais, oxigênio, nutrientes, pH e umidade naturais do solo não foram fatores limitantes para a fase inicial da biorremediação com o processo Terraferm<sup>®</sup>.
- A transformação do solo da MA, considerado resíduo classe I em resíduo classe II, foi alcançada em 60 dias de tratamento pelo processo Terraferm<sup>®</sup>, sendo que a redução das concentrações de TPH foi expressiva em todas as pilhas.
- A alta variabilidade da degradação mostra que o processo não seguiu o mesmo padrão em todas as pilhas.
- O impacto negativo das pilhas altas e a demanda elevada de oxigênio devido à grande oferta de carbono orgânico, levaram a uma insuficiência do oxigênio disponível nas pilhas.

- Para a aplicação do processo Terraferm® nas condições climáticas do Estado de São Paulo, recomenda-se a diminuição dos intervalos de revolvimento das pilhas para garantir a disponibilidade de oxigênio necessário.
- A área da MA foi remediada com sucesso através da técnica de remediação *ex situ*.
- O processo Terraferm® mostrou-se eficiente para a transformação de resíduos classe I em II e para a redução de concentrações consideradas de difícil tratamento.
- A transferência da tecnologia de biorremediação através da aplicação do processo Terraferm® foi realizada com sucesso.
- A biorremediação de solos contaminados com TPH por meio do processo Terraferm® é uma alternativa inovadora no Brasil, sendo economicamente viável para as condições ambientais do país.

## 7 Contribuições científicas

O presente trabalho comprovou a aplicabilidade do processo Terraferm<sup>®</sup> nas condições climáticas do Estado de São Paulo. A variabilidade dos resultados indica a necessidade de pesquisa sobre os parâmetros que podem influenciar o rendimento do processo. Pesquisas futuras devem visar à eficiência e à velocidade do processo relacionadas às temperaturas elevadas que ocorrem no Brasil, consideradas favoráveis para o processo de biorremediação. Assim recomenda-se:

- Monitoramento da temperatura, do teor de oxigênio e da umidade na parte interna da pilha durante o tratamento.
- Análises quantitativas e qualitativas da biodegradação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH).
- Isolamento, caracterização e cultivo de microrganismos capazes de transformar hidrocarbonetos de petróleo no solo.
- Verificar a influência de pilhas altas sobre a disponibilidade de oxigênio.
- Verificar a possibilidade da condução termofílica do processo e teste de aditivos apropriados para a criação de condições termofílicas nas pilhas de tratamento.
- Verificar a relação custo benefício de uma aeração ativa das pilhas de tratamento.
- Elaboração de critérios relacionados ao reuso dos solos biorremediados.
- Determinação do período de revolvimento das pilhas em função das concentrações de oxigênio e da temperatura interna das mesmas.



## 8 Referências Bibliográficas

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 - Resíduos Sólidos**: Classificação. Rio de Janeiro, 1987. 48p.

(\_\_\_\_\_) - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005 – Lixiviação de Resíduos**: Procedimento. Rio de Janeiro, 1987a. 7p.

(\_\_\_\_\_) - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006 – Solubilização de Resíduos**: Procedimento. Rio de Janeiro, 1987b. 2p.

(\_\_\_\_\_) - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007 – Amostragem de Resíduos**: Procedimento. Rio de Janeiro, 1987c.14p.

ALEXANDER, M. **Biodegradation and Bioremediation**. San Diego: Academic Press. 1994.

ATLAS, R. M. Biodegradation of hydrocarbons in the environment. In: OMENN, G. S. **Reducing risks from environmental chemicals through biotechnology**. New York: Plenum Press, 1988.

BALBA, M. T.; AL-AWADHI, N.; AL-DAHER, R. Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evolution. **Journal of Microbiological Methods**, v. 32, pp. 155-164, 1998.

BARCELONA, M. J.; FANG, J.; VARLJEN, M. D. Mixed Contaminated Source Magnitude and Plume Stability: Fuels/Chlorinated Solvents. In: Fifth International Symposium In situ and On-Site Bioremediation, 1999, San Diego. **Proceedings...** San Diego: 1999. pp.19-22.

BETZ, C.; FÄRBER, A.; GREEN, C. M.; KOSCHITZKY, H. P.; SCHMIDT, Removing volatile and sem-volatile contaminants from the unsaturated zone by injection of steam/air-mixture. **Contaminated Soil**, v. 98, pp. 575-584, 1998.

BLUME, H-P. **Handbuch des Bodenschutzes**. 2. ed. Landsberg: Ecomed, 1992.

BMBF - BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG. **Scale-up biologischer Reinigungsverfahren: Ein Beitrag zur Sanierungsplanung und -optimierung Mineralölkohlenwasserstoffkontaminierter Böden**. Bremen: Universität Bremen, 2000.

BOSCO, F. **Abertura estimula setor**. São Paulo: Revista Petro; Química, 2002.  
Disponível em: <[http://www.petroquimica.com.br/edicoes/ed\\_240/ed\\_240b.html](http://www.petroquimica.com.br/edicoes/ed_240/ed_240b.html)>.  
Acesso em: maio 2004.

BROWN, L. J.; SYSLO, J.; LIN, Y.; GETTY, S.; VEMURI, R.; NADEAU, R. On-site treatment of contaminated soils: an approach to bioremediation af weathered petroleum compounds. **Journal of Soil Contamination**, v. 7, n. 6, pp. 773-800, 1998.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.  
**Áreas Contaminadas do Estado de São Paulo**. CETESB, 2004, São Paulo. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/relacao\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp)> Acesso em: jan 2005.

(\_\_\_\_\_) - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.  
**Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: CETESB, 2001, 73p.

(\_\_\_\_\_) - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.  
**Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: CETESB, 1999, 385p.

CHRISTENSEN, L. B. & ERTEL, T. Metod for determining the age of diesel oil spill in the soil. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 3, n. 4, pp. 49-51, 2000.

COOKSON, J. T. Jr. **Bioremediation engineering - design and application**. New York: McGraw-Hill, Inc., 1995.

DECHEMA - DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHES  
APPARATEWESEN, CHEMISCHE TECHNIK UND BIOTECHNOLOGIE e. V.  
**Labormethoden zur Beurteilung der Biologischen Bodensanierung.** Frankfurt a. M.:  
DECHEMA, 1992.

DOTT, W. & STEIOF, M. Vom Reagenzglasversuch zur biotechnologischen  
Bodensanierung. Probleme des Scaling-up and –down. **BioEngineering**, v. 10, n. 20,  
pp. 201-211, 1994.

ELEKTOROWICZ, M. Bioremediation of petroleum-contaminated clayey soil with  
pretreatment. **Environmental Technology**, v. 15, pp. 373-380, 1993.

FEITKENHAUER, H., HEBENBROCK, S., TERSTEGEN, L., SCHNICKE, S.,  
SCHÖB, T., MEYER, M., MÜLLER, B., ANTRANIKIAN, G.; MÄRKL, H.  
Bodenreinigung mit thermophilen Mikroorganismen. In: STEGMANN, R. **Neue  
Techniken der Bodenreinigung.** Bonn: Economica, 1996.

FEHMIDAKHATUM, A., M. & AARÓN, A. J. Modeling soil pile bioremediation.  
**Environmental Modeling & Software**, v. 15, pp. 411-424. 2000.

FINOTTI, A. R.; CAICEDO, N. O. L. ; RODRIGUEZ, M. T. R. Contaminações  
Subterrâneas com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação  
Brasileira. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6, pp. 29-45. 2001.

FITTKAU, S. **Organische Chemie.** 5. ed. Jena: VEB Gustav Fischer, 1984.

FRITSCHKE, W. Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen und polyzyklischen  
aromatischen Kohlenwasserstoffen. In: HEIDEN, S. (Org). **Innovative Techniken der  
Bodensanierung: ein Beitrag zur Nachhaltigkeit.** Heidelberg, Berlin: Spektrum,  
Akad. Verl., 1999. pp. 22-41.

GELLER, A. Grundlagen der biologischen Bodensanierung. In: BMBF -  
BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG. **Leitfaden  
Biologische Verfahren zur Bodensanierung.** Berlin: BMBF, 2000.

GEO RADAR. Diagnóstico dos Recursos Hídricos. **Relatório**. Paulínia, 2001. Relatório Impresso.

GIDARAKOS, E. & SCHACHTEBECK, G. In-situ-Sanierung von Mineralölschäden durch Bioventing, Bioslurging und Air-sparging. **TerraTech**, v. 7, n. 99, pp. 44-47, 1994.

GUERIN, T. F. Bioremediation of phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote contaminated soil using ex-situ landtreatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. B65, pp. 305-315, 1999.

HEIDEN, S. Umweltbiotechnologie – ein Beitrag zur Nachhaltigkeit. In: HEIDEN, S. (Org). **Innovative Techniken der Bodensanierung: ein Beitrag zur Nachhaltigkeit**. Heidelberg, Berlin: Spektrum, Akad. Verl., 1999. pp. 5-21.

HENKE, G. Grundlagen der mikrobiologischen Sanierung – mit Fallbeispielen. In: KIEFER, K-W. **Altlastensanierung: Sicherung, Sanierung und Folgenutzung kontaminierter Flächen**. Berlin: Springer, 1994. pp. 107-116.

HOFFMANN, J. & VIEDT, H. **Biologische Bodenreinigung: ein Leitfaden für die Praxis**. Berlin: Springer, 1998.

HUESEMANN, M. H. & TRUEX, M. J. The Role of Oxygen Diffusion in Passive Bioremediation of Petroleum Contaminated Soils. **Journal Hazardous Materials**, v. 51, pp. 93-113, 1996.

HUPE, K.; HEERENKLAGE, J.; KONING, M.; STEGMANN, R. Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Umsetzung von MKW im Boden – Teil 1. **TerraTech**, v. 2, n. 99, pp. 55-58, 1999.

HUPE, K. **Optimierung der mikrobiellen Reinigung mineralölkontaminierter Böden in statischen und durchmischten Systemen**. Stuttgart: Abfall aktuell, 1998.

ITVA – INGENIEURTECHNISCHER VERBAND ATLASTEN. **Arbeitshilfe H 1-7, Bodenluftsanierung**. Berlin, 1997. 6p.

ITVA – INGENIEURTECHNISCHER VERBAND ATLASTEN. **Arbeitshilfe H 1-6, Bodendekontamination**. Berlin, 1994. 10p.

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

JÜTTERSCHENKE, P. & PATZAK, A. Thermische In-situ-Bodensanierung mit Hilfe hochfrequenter elektromagnetischer Felder. **TerraTech**, v. 5, pp. 53-57, 1996.

KÄSTNER, M. Parameter und Methoden zur Beurteilung der biologischen Sanierbarkeit von Böden. In: BMBF - BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG. **Leitfaden Biologische Verfahren zur Bodensanierung**. Berlin: BMBF, 2000.

KIANG, H. C.; MALAGUTTI, F. W.; BRAGA, A. C. O.; *et al.* **Avaliação Hidrogeológica da Área da Mina de Argila – MA**. São Paulo: Fundação UNESP, 2003. 101p.

KONING, M. **Optimierung in der biologischen ex situ Bodensanierung**. Stuttgart: Abfall aktuell, 2002.

KONING, M.; BRAUKMEIER, J.; COHRS, I.; LÜTH, J. C.; STEGMANN, R. **Untersuchungen zur Optimierung der biologischen Bodenbehandlung im Mietenverfahren im Hinblick auf eine gezielte Wiederverwertung des zu behandelnden Bodenmaterials. Abschlußbericht**. Osnabrück: Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 2000.

LFUG - SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE. 2000. **Materialien zur Altlastenbehandlung Nr. 1/2000 Sächsisches Landesamt für**

**Umwelt und Geologie**. Disponível em: <[http://www.umwelt.sachsen.De/lfug/Salfaweb/salfaweb-nt/berichte/mza1\\_00/mza1\\_00.html](http://www.umwelt.sachsen.De/lfug/Salfaweb/salfaweb-nt/berichte/mza1_00/mza1_00.html)>. Acesso em: maio 2004.

MARGESIN, R. & SCHINNER, F. Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 56, pp. 650-663, 2001.

MARGESIN, R.; ZIMMERBAUER, A.; SCHINNER, F. Monitoring of bioremediation by soil biological activities. **Chemosphere**, v. 40, pp. 339-346, 2000.

MATSUMOTO, S. Fundamentals and practices of soil bioremediation. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 45, n. 1, pp. 237-251, 1999.

MESQUITA, A. C. **Uso de Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na Remoção de Alguns Compostos Orgânicos Recalcitrantes**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2004. 158p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MUELLER, P.; BREIDENBACH, D. ; HOFMANN, M. Ist der Einsatz von speziell im Labor gezüchteten Mikroorganismen in der Bodensanierung sinnvoll? In: STEGMANN, R. **Neue Techniken der Bodenreinigung**. Bonn: Economica, 1996.

NEWMAN, W. A. & BARR, K. D. Assessment of natural rates of unsaturated zone hydrocarbon bioattenuation. **In-situ and On-site Bioremediation**, v. 4, n. 1, pp. 415-421, 1997.

NOCENTINI, M. & PINELLI, D. Bioremediation of PAHs in Aggregates of a Low Permeability. **Soil and Sediment Contamination**, v. 10, n. 2, pp. 211-226, 2001.

NOCENTINI, M.; PINELLI, D.; FAVA, F. Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem. **Chemosphere**, v. 41, pp. 1115-1123, 2000.

ODENSASS, M. & SCHROERS, S. **Gefäßversuche zum mikrobiellen Abbau von PAK (polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen) in belasteten Böden.**

Essen: LUA NRW, 1997. 208p.

OECD – ORGANISATION FÜR WIRTSCHAFTLICHE ZUSAMMENARBEIT UND ENTWICKLUNG. **Biotechnologie für eine saubere Umwelt; Vorsorge, Nachweis, Reinigung.** Paris: OECD, 1994.

OLSON, J. J.; MILLS, G. L.; HERBERT, B. E.; MORRIS, P. J. Biodegradation rates of separated diesel components. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18, n. 11, pp. 2448-2453, 1999.

PALITTAPONGARNPIM, M.; POKETHITIYOOK, P.; UPATHAM, E. S. ; LADDA TANGBANLEUKAL, L. Biodegradation of crude oil by soil microorganisms in the tropic. **Biodegradation**, v. 9, pp. 83-90, 1998.

PEASLEY, B. J. & GUERIN, T. F. An in-situ biostimulation strategy for intractable shoreline sediments contaminated with diesel fuel. **Contaminated Soil**, v. 98, pp. 995-996, 1998.

PETROBRÁS. 2004. **Petrobrás em Números.** Disponível em:

<[http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/Petrobras/portugues/numeros/num\\_index.htm](http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/Petrobras/portugues/numeros/num_index.htm)>. Acesso em: junho 2004.

PFEIFER, F. **Versuche mit PAK-belasteten Böden in 4 Großlysimetern zur Beurteilung der Grundwassergefährdung sowie Vergleich mit Elutionsmethoden.**

Essen: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 1998.

PHILLIPS, T. M.; LIU, D.; SEECH, A. G.; LEE, H. ; TREVORS, J. T. Bioremediation in field box plots of a soil contaminated with wood-preservatives: a comparison of treatment conditions using toxicity testing as a monitoring technique. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 121, pp. 173-187, 2000.

RADAM. PROJETO RADAM BRASIL. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, Secretaria Geral. Rio de Janeiro. V. 32. Folha SF 23/24. 1981.

SÁNCHEZ, L. E. **A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental.** São Paulo: USP, 1998. 178p. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SCHEFFER, P. *et al.* **Lehrbuch der Bodenkunde.** 14. ed. Stuttgart: Enke, 1998.

SCHLEGEL, H. G. **Allgemeine Mikrobiologie.** Stuttgart: Georg Thieme, 1985.

SCHULZ-BERENDT, V. Bioremediation with Heap Technique. In: REHM, M. *et al.* **Environmental Process II - Soil Decontamination.** New York: Wiley-CH Verlag GmbH, 2000.

SCHULZ-BERENDT, V. Marktsituation für die biologische Bodensanierung. In: HEIDEN, S. (Org). **Innovative Techniken der Bodensanierung: ein Beitrag zur Nachhaltigkeit.** Heidelberg, Berlin: Spektrum, Akad. Verl., 1999. pp. 110-116.

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

SENN, R. B. & JOHNSON, M. S. Interpretation of Gas Chromatographic Data in Subsurface Hydrocarbon Investigations. **Ground Monitoring**, v. 7., n. 1, pp. 5863-5871, 1987.

SHI, W.; BECKER, J.; BISCHOFF, M.; TURCO, R. F. & KONOPKA. Association of Microbial Community Composition and Activity with Lead, Chromium, and Hydrocarbon. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 28., n. 8., pp. 3859-3866, 2002.

SIDDIQUE, T.; OKEKE, B. C.; ARSHAD, M. ; FRANKENBERGER, W. T. Jr. Temperature and pH effects on biodegradation of hexachlorocyclohexane isomers in



water and soil slurry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, pp. 5070-5076, 2002.

SEUNG, H. W. & PARK, J. M. Evaluation of drum bioreactor performance used for decontamination of soil polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, pp. 937-944, 1999.

TAMBURINI, D.; PORTA, A.; AMBERT, J. di LUISE, G. Evaluation of optimum hydrocarbon degradation conditions: A biotratibility study. In: ALLEMAN, B. C.; LEESON, A. **In situ and on-site bioremediation**. Columbus: Batelle Press, 1997. pp. 467 – 472.

TRINDADE, P. V.; SOBRAL, L. G. S.; RIZZO, A. C. L *et al.* **Evaluation of biostimulation and bioaugmentation techniques in the bioremediation's process of petroleum hydrocarbons contaminated soils**. In: Innovative Approaches to the In-Situ Assessment and Remediation of Contaminated Sites, 2002, Rio de Janeiro. Innovative Approaches to the In-Situ Assessment and Remediation of Contaminated Sites, 2002.

URAZEE, F. A.; SUIDAN, M.; VENOSA, A. D. Effects of temperature and chemical composition on crude oil biodegradation. In: ALLEMAN, B. C. & LEESON, A. **In situ and on-site bioremediation**. Columbus: Batelle Press, v. 5, 1997.

URURAHY, A. F. P.; PEREIRA N. J.; MARTINS, M. D. M. Desempenho de um biorreator do tipo CSTR no Processo de degradação de borra oleosa. **Boletim Técnico da PETROBRÁS**, v. 41, n. 3/4, pp. 125-132, 1998.

USEPA – United State Environmental Protection Agency. **EPA 542-R-98-015 - Cost and Performance Report on Oxygen Release Compounds**. Washington, 1998. 15p.

(\_\_\_\_\_) – United State Environmental Protection Agency. **OSWER directive 9200.4-700 – Use of monitored natural attenuation at superfund RCRA: Corrective action, and underground storage tank sites**. Washington, 1996. 4p.

VOLKERING, F.; BREURE, A. M.; RULKENS, W. H. Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation. **Biodegradation**, v. 8, pp. 401-417, 1998.

VROM – NETHERLANDS MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND THE ENVIRONMENT. **Target Values and Intervention Values for Soil Remediation**. Amsterdam: 2000, 51p.

( ) – NETHERLANDS MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND THE ENVIRONMENT. **Intervention values and target values: Soil quality standards. Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment**. Amsterdam: 1994, 19p.

WARRELMANN, J. Biologische Sanierungsverfahren. In: BMBF - BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG. **Leitfaden Biologische Verfahren zur Bodensanierung**. Berlin: BMBF, 2000.

WATANABE, A. S. & QUEIROZ NETO, J. P. Geomorfologia da Bacia do Ribeirão Vermelho (borda norte da bacia sedimentar de São Paulo). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31., 1980, Camboriú. **Anais...** Camboriú: 1980. v.1, p.618-628.

WEIGAND, H.; K. U. TOTSCHKE, KNABNER-KÖGEL, I.; ANNWEILER, E.; RICHNOW, H. H.; W. MICHAELIS. Fate of anthracene in contaminated soil: transport and biochemical transformation under unsaturated flow conditions. **European Journal of Soil Science**, v. 53, pp. 71-81, 2002.

WEISMANN, *et al.* Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. **Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series**, v. 1, pp. 20-25, 1998.

YEUNG, P. Y.; JOHNSON, R. L.; XU, J. G. Biodegradation of petroleum hydrocarbons in soil as affected by heating and forced aeration. **Journal Environmental Quality**, v. 26, pp. 1511-1516, 1997.

ZAR, J. **Bioestatistical analysis**. New Jersey: Prentice Hall, 1985.