

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BÁSICAS DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE MICROBIOLOGIA
BACHARELADO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

**REMEDIÇÃO DE AMBIENTES CONTAMINADOS
COM HIDROCARBONETOS**

Tatiana S. Colla

Orientação: Profa Dra. Fátima Menezes Bento

Banca examinadora: Prof^ª. Dra. Fátima Menezes Bento – Depto. de Microbiologia – ICBS/UFRGS.

Prof. Dr. Flávio A. de Oliveira Camargo – Depto. de Solos – Faculdade de Agronomia/UFRGS.

Prof. Dr. Pedro Alberto Selbach – Depto. de Solos – Faculdade de Agronomia/UFRGS.

Porto Alegre
2008

UFRGS - BIBLIOTECA
INST. BIOCÊNCIAS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Para obtenção do Grau de Bacharel em Ciências Biológicas

Formatado segundo Normas de **Ciência e Natura** – Revista Científica do Centro de Ciências Naturais e Exatas da Universidade Federal de Santa Maria, RS

Tatiana S. Colla

Novembro de 2008

REMEDIAÇÃO DE AMBIENTES CONTAMINADOS COM HIDROCARBONETOS

Tatiana Simonetto Colla¹; Fátima Menezes Bento².

1 Aluna de Graduação do Curso de Ciências Biológicas, UFRGS, POA, RS.

2 Professor Adjunto II, Departamento de Microbiologia, ICBS, UFRGS, POA, RS.

RESUMO: O mundo assiste ao aumento acelerado do crescimento populacional e da exploração dos recursos naturais, acompanhado pela maior preocupação com a preservação do meio ambiente. A legislação ambiental torna-se cada vez mais restritiva no intuito de evitar que comportamentos negligentes com a natureza se repitam. Atualmente, convivemos com inúmeras áreas ociosas, intensamente impactadas por atividades poluentes que, por desconhecimento ou desrespeito a procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, não desempenham mais qualquer função ecológica. Para a recuperação desses sítios contaminados, técnicas de remediação vêm sendo desenvolvidas, a fim de minimizar os riscos de exposição à saúde humana e do ecossistema. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo principal reunir informações sobre o uso da remediação na recuperação de ambientes contaminados com hidrocarbonetos, com um enfoque principal dirigido à biorremediação, uma vez que, apesar de seu comprovado potencial e versatilidade, ainda é pouco utilizada no Brasil.

PALAVRAS-CHAVES: estratégias, descontaminação, resíduos petroquímicos, microrganismos

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O meio ambiente está sofrendo alterações significativas em um ritmo acelerado. Para sustentar a vida de cerca de 6,6 bilhões de pessoas, o uso dos recursos naturais vem crescendo, assim como a preocupação com a integridade e a recuperação de ambientes degradados. Dessa forma, para que a utilização e a preservação sejam processos compatíveis, é preciso que o ser humano, maior agente transformador do meio ambiente, conheça a importância dos recursos naturais para todo o ecossistema, bem como esteja consciente das dimensões que alterações na sua estrutura podem atingir diante de impactos que ele promove.

Nesse sentido, o solo representa extrema importância tanto para o homem quanto para a natureza. O habitat é base para a vida de grande parte dos seres vivos e seu uso sustentável está diretamente relacionado à proteção dos recursos hídricos, principalmente ao das águas subterrâneas (Seabra, 2008). Após a diversificação da matriz energética, na segunda fase de expansão da Revolução Industrial, por volta de 1860, o mundo assiste também ao aumento da contaminação do solo por rejeitos provenientes da utilização de uma nova e promissora fonte de energia: o petróleo.

Desde o início da exploração do petróleo, contaminações relacionadas com seu processo de extração, refino, armazenamento, transporte e distribuição têm ocorrido. Tendo em vista que só recentemente a preservação do meio ambiente tornou-se uma preocupação, é presumível que durante muitos anos medidas mitigadoras sequer tenham sido tomadas para reduzir a gravidade dos danos ambientais ocasionados. E, mesmo que, a partir dos anos 70, a conscientização acerca do impacto causado pela contaminação dos solos tenha se ampliado (Seabra, 2008), ainda hoje é alto o risco ambiental inerente às atividades da indústria petrolífera.

Com vistas a minimizar esses efeitos, a remediação coloca-se como uma alternativa técnica capaz de reduzir as concentrações de poluentes em ambientes degradados, a fim de diminuir os riscos de exposição a que o ecossistema e a saúde humana estão sujeitos quando esses compostos químicos nocivos são liberados no meio ambiente por negligência ou descaso. A proteção deve ser assegurada, para que perdure ao longo do tempo, uma vez que muitas dessas substâncias apresentam propriedades carcinogênicas, podendo, inclusive, desencadear explosões e incêndios em pontos de maior concentração.

Assim, essa revisão tem como objetivo reunir informações sobre o uso da remediação na recuperação de ambientes contaminados com hidrocarbonetos, descrevendo e discutindo os principais usos da técnica, principalmente no que diz respeito à biorremediação, a fim de fomentar sua utilização, uma vez que, no Brasil, ainda é pouco conhecida e implementada, apesar de seu comprovado potencial e versatilidade.

Fundamentos da Análise de Risco

Previamente à discussão das etapas inerentes ao processo de análise de risco, cabe a definição de risco, que, segundo Guilherme (2005), deve ser entendido como a probabilidade e a intensidade de dano resultante da exposição a certo agente químico, físico ou biológico. Sua prevenção ou controle depende da realização de uma análise, em que um agente regulador, através da avaliação de dados científicos, compara e seleciona uma política de ação adequada. A identificação dos principais contaminantes e dos receptores, a avaliação de exposição, a avaliação dose-resposta, a quantificação e o gerenciamento dos riscos são os fatores gerais que devem ser contemplados por essa análise e que determinam a priorização de áreas, uma vez que realizem a caracterização da fonte de contaminação, das

vias de transporte dos contaminantes e da importância dos bens a proteger (CETESB, 1999).

Para a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo - CETESB (1999), a avaliação de risco pode ser definida como um processo pelo qual são identificados, avaliados e quantificados os riscos à saúde humana ou a bem de relevante interesse ambiental a ser protegido. As diretrizes para o reconhecimento e o gerenciamento de áreas contaminadas, considerando esse processo preliminar de investigação, foram reunidas em um manual elaborado pela Companhia em 1999, em parceria com a Agência Alemã de Cooperação Técnica - GTZ, e que serviu como base à discussão que se segue.

Há alguns anos, tem sido observado, principalmente em cidades berço da industrialização, o deslocamento de indústrias historicamente localizadas em regiões urbanas para locais mais afastados desses centros, o que vem gerando um grave passivo ambiental. As zonas contaminadas, de utilização limitada, transformaram-se em terrenos ociosos, potencialmente poluidores, desprovidos de qualquer forma de controle ambiental (Moeri *et al.*, 2007). Uma vez que a Lei Federal nº 6766/79, em seu artigo 3º, proíbe o parcelamento do solo em áreas onde a poluição impede a existência de condições sanitárias suportáveis, planos de instalação de novas atividades, visando à reutilização dessas áreas, devem prever, antes de tudo, uma análise do risco oferecido por esse local, a fim de ponderar sua remediação caso seus níveis de contaminação estejam acima dos estabelecidos como aceitáveis. Schneider (2005) relata que, em razão dos altos custos envolvidos nos processos de recuperação de uma área impactada, orçado em torno de 20% do valor do terreno, a tomada de decisões sobre as metas de remediação geralmente é baseada nos resultados obtidos em avaliações de riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Com a incorporação de estudos de análise de risco no processo de licenciamento para certos empreendimentos, a partir da implantação da legislação ambiental brasileira, buscou-se não só evitar a poluição crônica, como também prevenir a ocorrência de eventuais acidentes. O caráter preventivo da ferramenta possibilita o diagnóstico, a avaliação e a redução do risco imposto ao meio ambiente e ao homem, por meio de medidas de mitigação e de gerenciamento. De posse dos resultados obtidos pela análise, opta-se ou não pela necessidade de intervenção na área, estabelecendo metas de remediação a serem atingidas e visando a sua reabilitação para um uso declarado (CETESB, 1999). Sendo assim, além da importância para definir a tecnologia a ser empregada, a fase de diagnóstico permite que os responsáveis pela remediação cogitem ou não empregar processos para acelerar a degradação ou até para deixar, em alguns casos possíveis, que ocorra a atenuação natural monitorada, quando o próprio meio, sem interferência humana, se encarrega de degradar os poluentes ao longo dos anos.

O primeiro passo para um estudo de análise de risco inclui a delimitação de uma região de interesse, que será objeto de um levantamento acerca da hidrologia, geologia e pedologia da área, a fim de identificar que

recursos são suscetíveis à contaminação, além da magnitude e extensão da mesma. É nessa etapa preliminar que as populações potencialmente expostas aos contaminantes presentes na área sob investigação são identificadas, são determinadas as concentrações a que elas estão expostas, e é quantificado o risco decorrente dessa exposição, considerando a toxicidade e o grau de dispersão dos contaminantes envolvidos. O detalhamento desses parâmetros está diretamente relacionado ao conhecimento das propriedades físico-químicas do contaminante, pois ele fornece meios para prever o local de maior concentração do poluente no solo, assim como a fase em que o mesmo poderá ser encontrado.

Embora, em praticamente todas as fases de contaminação, o destino final do poluente sejam as águas subterrâneas, o grau e a velocidade de dispersão são próprios de cada um. Os contaminantes de fase *livre* possuem maior mobilidade no meio poroso do solo, enquanto que os de fase *residual* não apresentam qualquer movimentação nesse ambiente. Na forma de *vapor*, os contaminantes são encontrados principalmente na zona não saturada do solo, ficando confinados em garagens ou em porões subterrâneos e, quando *dissolvidos*, podem ser transportados por longas distâncias além da fonte da contaminação, através da zona saturada do solo. Já na fase *adsorvida*, o poluente não apresenta mobilidade nenhuma, permanecendo retido junto às partículas sólidas do solo. Como a permanência nessas fases não é fixa, também a mudança de um estado físico para outro depende das propriedades de cada composto. Entre as fases livre ou residual e a fase de vapor, a transformação é definida pela propriedade de pressão de vapor, enquanto que a variação para a fase dissolvida depende da solubilidade em água do composto. Já a passagem de poluente dissolvido para vaporizado, é determinada pelo índice de partição água-ar. No caso de um derrame de gasolina, por exemplo, Tiburtius *et al* (2004) relatam que o ambiente que sofrerá os maiores danos pela contaminação é a água subterrânea, uma vez que a fração de hidrocarbonetos aromáticos do combustível, a mais nociva dentre as que o compõem, também é a de maior solubilidade em água. Dentro dessa classe, os compostos BTEX são os que mais se destacam, sendo que, equiparado ao tolueno, etilbenzeno e xileno, o benzeno é o de maior potencial poluidor. Segundo dados da EPA, seus valores de pressão de vapor e solubilidade ficam em torno de 100mmHg e 1.860mg/L, respectivamente. Em razão da volatilidade do composto, a técnica mais comumente utilizada para a descontaminação desses ambientes é o tratamento *pump and treat* que, por bombeamento, remove a água, submete-a a um processo de despoluição e recoloca-a, quando possível, no compartimento natural (Shianetz, 1999, *apud* Tiburtius *et al.*, 2004).

No entanto, de nada adianta realizar uma minuciosa investigação físico-química de uma área, se, de posse dos resultados, não há a disposição de parâmetros orientadores, para que, em última instância, seja feita a avaliação final do seu grau de impacto. Embasada nessa necessidade, a CETESB classificou, sob

valores diferentes, os solos e as águas subterrâneas do território paulista, segundo seu grau de contaminação. O *Valor de Referência* de qualidade é a concentração de determinado poluente que permite definir o solo ou a água subterrânea como limpos, próprios para qualquer finalidade. Já o *Valor de Prevenção*, é a concentração de certa substância acima da qual as funções do solo e das águas estarão comprometidas, enquanto que o *Valor de Intervenção* indica que o grau de contaminação do meio oferece riscos potenciais para a saúde humana e para o ambiente. Para essa última classificação, valores próprios aos cenários de exposição Agrícola, Residencial e Industrial foram estipulados. Ainda utilizando o exemplo do benzeno, seu Valor de Prevenção para solos é de 0,03mg.kg⁻¹ de peso seco e o de Intervenção é de 0,06mg.kg⁻¹ para solos agrícolas, 0,08 mg.kg⁻¹ para solos residenciais e 0,15 mg.kg⁻¹ para solos industriais. Para água subterrânea, o Valor de Intervenção do composto é de 5µg.L⁻¹. Isso significa que uma vez constatada uma contaminação por benzeno acima de qualquer um desses parâmetros, impõe-se a necessidade de implementação, na área avaliada, de ações voltadas para a sua remediação (Jacques *et al.*, 2007a).

Legislação

Em função do agravamento dos problemas ambientais assistido nas últimas décadas, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva, e a fiscalização, mais presente (Tiburtius *et al.*, 2004). No entanto, o conceito da proteção dos solos foi o último a ser abordado nas políticas ambientais dos países industrializados, bem após os problemas decorrentes da poluição das águas e da atmosfera terem sido documentados. Só com a recente conceituação do solo como um bem a proteger, foram criadas leis que permitem a proteção desse meio, preestabelecendo critérios de qualidade e regulamentando as medidas que visam ao saneamento do solo e das águas subterrâneas (CETESB, 1999).

Nesse sentido, a Holanda foi pioneira, pois propôs, ainda em 1983, seus critérios de qualidade (Seabra, 2008). No ano de 1994, após a promulgação da Lei de Proteção do Solo, foi publicada a nova proposta de valores de qualidade do solo e da água subterrânea para o país. Ela fixa parâmetros específicos, consonantes com o teor de argila e a porcentagem de matéria orgânica desses compartimentos ambientais, e cria três valores distintos de qualidade: o *valor de referência*, *de intervenção* e *de alerta*, semelhante ao sistema de classificação assumido pela CETESB. No entanto, não é recomendada a utilização dos mesmos parâmetros em contextos geológicos diferentes, uma vez que os valores de alerta e intervenção são calculados com base no valor de referência, e esse é dependente das concentrações minerais peculiares ao solo da região analisada (CETESB, 1999). Para efeitos de exemplificação, cita-se o enquadramento do benzeno, com base na classificação da Lista Holandesa (tabela 1). Na União Européia, a legislação ambiental existente sobre hidrocarbonetos está também sob competência da Comissão das Comunidades Européias, e nos Estados Unidos, a referência é a

Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) (Jacques *et al.*, 2007a).

Tabela 1. Valores referenciais para o benzeno, adotados pela Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea. (Adaptada de CETESB, 1999).

Compartimento ambiental	Concentração do benzeno		
	Valor de Referência	Valor de Alerta	Valor de Intervenção
Solo com teor de argila e mat. orgânica 0%	0,01 mg.kg ⁻¹	0,11 mg.kg ⁻¹	0,2 mg.kg ⁻¹
Solo com teor de argila de 25% e mat. orgânica 10%	0,05 mg.kg ⁻¹	0,53 mg.kg ⁻¹	1,00 mg.kg ⁻¹
Água subterrânea em solo com teor de argila e mat. orgânica 0%	0,2 µg.L ⁻¹	15 µg.L ⁻¹	30 µg.L ⁻¹
Água subterrânea em solo com teor de argila de 25% e mat. orgânica 10%	0,2 µg.L ⁻¹	15 µg.L ⁻¹	30 µg.L ⁻¹

No Brasil, mesmo que a Constituição Federal de 1988 afirme, em seu Art. 225, que todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, pode-se considerar que a preocupação com as questões ambientais tenha sido legitimada ainda em 1981, com a promulgação da Lei Federal nº 6.938, que instituiu a Política Nacional do Meio Ambiente, objetivando a preservação, a melhoria e a recuperação da qualidade ambiental propícia à vida (Art. 2º, Lei Federal nº 6.938). Mais recentemente, cabe destacar a Lei nº 9.605/98 dos Crimes Ambientais e as Resoluções CONAMA 001/86 e 237/97, que dispõem sobre o EIA-RIMA e o licenciamento ambiental, respectivamente. No que diz respeito às áreas contaminadas, documento da CETESB (1999) afirma que as primeiras legislações específicas foram promulgadas no final dos anos 80, em caráter predominantemente corretivo, sem tratar muito de aspectos preventivos, a fim de evitar futuras contaminações e de garantir a qualidade ambiental em relação ao solo e às águas subterrâneas.

Uma abordagem legal mais consistente acerca do tema só foi realizada em 2001, quando a CETESB, primeiro órgão de fiscalização a possuir um sistema organizado de controle de áreas contaminadas na América Latina, estabeleceu suas normas técnicas. Contemplando 84 substâncias químicas, dentre compostos orgânicos e inorgânicos, a lista de valores orientadores para solos e águas subterrâneas para o Estado de São Paulo foi atualizada recentemente em 2005. No entanto, em âmbito nacional, ainda não existem valores e padrões orientadores estipulados, referentes à presença de substâncias químicas no solo, para a proteção de sua qualidade, nem diretrizes e procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas, embora mereça menção a formação de um grupo de trabalho da Câmara Técnica de Controle e Qualidade Ambiental do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para a análise da proposta de resolução sobre essa matéria. Enquanto isso, até que tal

deficiência não seja sanada, é recorrente o uso dos mesmos critérios utilizados para padrões de potabilidade de água para o tratamento do solo, o que não é adequado, uma vez que grandes gastos podem ser feitos em locais de poucos riscos ao meio ambiente (Corseuil & Marins, 1997).

Remediação

De acordo com a definição da CETESB (2008), área contaminada é “uma área, um local ou um terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até natural e que determina impactos negativos sobre os bens a proteger”. De acordo com o órgão ambiental, a origem das áreas contaminadas está relacionada ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito a esses procedimentos seguros e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias-primas e produtos. A existência de uma área contaminada pode gerar problemas, como danos à saúde humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e danos ao patrimônio público e privado, além de outras conseqüências ao meio ambiente.

A estimativa atual do número de compostos químicos de uso comum é da ordem de 60.000, sendo que, a cada ano, centenas de novas formulações são sintetizadas, e muitos desses produtos acabam sendo liberados no meio ambiente. No ar, nas águas e nos solos, compostos orgânicos e inorgânicos podem ser encontrados, em concentrações e locais onde normalmente não ocorreriam (Scragg, 2005). A tabela 2 traz uma lista exemplificativa dos principais poluentes ambientais.

Tabela 2. Lista exemplificativa de contaminantes do meio ambiente (Scragg, 2005).

Contaminante	Exemplo
Solventes	Clorofórmio, tetraclorocarbano
Pesticidas	DDT, lindane
Herbicidas	Arocloro, atrazina, 2,4-D
Fungicidas	Pentaclorofenol
Inseticidas	Organofosforados
Petroquímicos	Benzeno, tolueno, HPAs, xileno
Explosivos	Trinitrotolueno (TNT)
Policlorobifenóis	PCBs
Fenóis/clorofenóis	Nitrofenol, clorofenol
Metais pesados	Cádmio, mercúrio, chumbo

Ainda que a remediação apresente técnicas para recuperação de sítios degradados por diversos componentes, de diferentes naturezas químicas, cabe aqui uma atenção especial aos que constituem o foco desse trabalho: os hidrocarbonetos. Formados basicamente por carbono e hidrogênio, esses compostos orgânicos podem ser classificados de acordo com sua estrutura – linear, ramificada ou cíclica – e o seu grau de saturação – presença e número de ligações simples, duplas ou triplas entre os átomos de carbono. Principais

constituintes do petróleo, dados de Tissot & Welte (1978) *apud* Seabra (2008) afirmam que os hidrocarbonetos alifáticos são seus componentes majoritários, com valores variando entre 40 e 80% do total da mistura, ao passo em que os hidrocarbonetos aromáticos representam de 15 a 40% e as resinas e asfaltenos, de 0 a 20% de sua composição.

Quanto à densidade, os hidrocarbonetos podem ainda ser denominados compostos de fase líquida não-aquosa (NAPLs) e classificados em dois grupos principais. Os compostos de fase líquida leve não-aquosa - LNAPL, representados, entre outros, pelo benzeno, tolueno e xileno, são caracterizados por serem mais leves que a água, enquanto que os compostos de fase líquida densa não-aquosa - DNAPL - são assim nominados justamente pelo contrário, por serem mais densos que a água. Um dos representantes dessa fase contaminante é o 1, 2 dicloroetano (Moreira & Dourado, 2005).

Em relação aos impactos que contaminações ocasionadas pela liberação de hidrocarbonetos no ambiente podem resultar, os casos de maior representatividade são os vazamentos de petróleo em águas marinhas. É fato que grandes derrames não acontecem freqüentemente, mas quando ocorrem ficam registrados na história por gerarem danos inestimáveis. São exemplos desses desastres ambientais as 200 mil toneladas de óleo despejadas na costa da França pelo acidente com o navio petroleiro *Amoco Cadiz* (1978); as 40 mil toneladas lançadas pelo *Exxon Valdez* no litoral do Alasca (1989) e o incêndio do *Haven*, na costa da Itália, com 140 mil toneladas de óleo a bordo (1991). Também em 1991, a Guerra do Golfo contaminou o Kuwait com 820 mil toneladas de óleo, e dois anos depois, o petroleiro *Braer* derramou 80 mil toneladas de óleo nas águas costeiras das ilhas de Shetland (Escócia). No Brasil, o primeiro derrame de petróleo documentado, envolvendo o lançamento de cerca de 6 toneladas de óleo na baía de Guanabara (RJ), aconteceu em 1975 e provocou incêndios nos manguezais da área, afetando várias comunidades animais (Krepesky, 2006). De acordo com dados de Etkin (1999) *apud* Seabra (2008), em termos mundiais, o montante de óleo vazado em 1997 foi da ordem de 210 milhões de litros.

No entanto, não são essas as únicas contaminações que colocam o meio ambiente em risco. No compartimento terrestre, o processo de distribuição e armazenamento de petróleo nos postos de combustíveis oferece sérios riscos de vazamentos, principalmente se for considerado que muitos deles possuem tanques com idade superior a 25 anos de uso, o que aumenta a probabilidade de ocorrência de rachaduras ou corrosões (Corseuil *et al.*, 1998 *apud* Tiburtius *et al.*, 2004). No Brasil, existem cerca de 35 mil postos revendedores de combustíveis automotivos em funcionamento (http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2007.asp, em 14.10.08) e, conforme levantamento da CETESB, eles representam 77% dos casos de contaminação registrados em São Paulo pela companhia no ano de 2007, percentual que torna a atividade líder em fonte de poluição de áreas contaminadas por hidrocarbonetos no Estado.

Na busca pela recuperação desses ambientes degradados, diferentes técnicas de remediação vêm sendo desenvolvidas e empregadas. Determinar qual delas é a mais adequada para cada caso implica uma análise prévia que caracterize a natureza e a extensão dos riscos de contaminação ambiental, através de um estudo investigatório minucioso, considerando os aspectos já especificados anteriormente. Além disso, considerando que cada uma dessas medidas produz resultados distintos a partir de graus diferentes de intervenção, cabem, também, alguns questionamentos prévios, como o nível de perturbação que o solo a ser recuperado suporta e se os efeitos a que a técnica se propõe alcançar condizem com o uso previsto para a área. Ainda que uma das premissas da remediação seja a mera *tentativa* de recuperação ambiental, cercada por esses estudos e análises, o grau de incertezas que envolve a técnica é minimizado e, conseqüentemente, sua probabilidade de eficácia aumenta. Seu objetivo principal visa a remover, conter ou reduzir as concentrações de contaminantes, por mecanismos diferentes de intervenção, a fim de atingir um risco tolerável de poluição dentro do menor espaço de tempo possível.

Os processos a serem aplicados na remediação de áreas contaminadas envolvem duas propostas básicas. Medidas passivas de controle, que buscam evitar o espalhamento dos contaminantes através do ar ou da água e inibir assim a via de exposição para o meio ambiente, como é o caso do encapsulamento, e medidas ativas, que realizam a retirada ou a eliminação dos contaminantes do meio até um limite aceitável (Berger, 2005).

Dentro dessa superclassificação, as tecnologias capazes de destruir os contaminantes ou de alterar sua estrutura química podem ainda ser divididas em processos físicos (incineração, dessorção térmica, lavagem com água etc.), químicos (solidificação/estabilização, oxidação química etc.) e biológicos (biorremediação) (Seabra, 2008). Independentemente da técnica utilizada, ela poderá ser aplicada *in situ*, quando a remediação é feita no meio contaminado, sem a escavação do solo, ou *ex situ*, que consiste na retirada e no tratamento do solo em instalação específica, situada no próprio local (*on-site*) ou fora dele (*off-site*).

Métodos Físicos e Químicos de Remediação

Considerados métodos mais convencionais de remediação, os processos físicos e químicos de destruição de contaminantes possuem um histórico de utilização mais antigo em relação aos métodos biológicos. De acordo com Vidali (2001), essas técnicas apresentam algumas falhas, uma vez que, quando escavação e remoção do solo estão envolvidas, altos riscos ligados ao manejo e transporte do material contaminado devem ser considerados. Outras medidas de destruição dos poluentes, como a incineração e a decomposição química, envolvem tecnologias complexas e altos custos de instalação e operação, além de serem pouco aceitáveis pela sociedade, por exporem à contaminação não só os trabalhadores, mas também a população residente do local.

Ainda que demonstrem eficiência, limitações relacionadas ao caráter não destrutivo de algumas dessas técnicas também somam pontos negativos. Para a descontaminação da água subterrânea, por exemplo, a remoção de voláteis por "air stripping" implica a liberação de gases poluentes para a atmosfera, enquanto que a depuração pelo processo de adsorção leva à geração de fases sólidas saturadas com contaminantes não-destruídos (Tiburtius *et al.*, 2004).

A seguir, algumas das técnicas mais comuns envolvendo métodos físicos e químicos de remediação são descritas.

Dessorção térmica: é uma tecnologia corretiva, empregada *ex situ*, que aplica uma energia térmica para separação física dos compostos e transferência dos poluentes para a fase gasosa. A volatilização dos contaminantes ocorre a temperaturas que variam de 150 a 500°C, podendo ocasionar, principalmente em solos com baixo teor de matéria orgânica, alterações na estrutura química e física do solo. Resultados obtidos por Merino & Bucalá (2007) demonstraram que, a cerca de 300°C, foi possível remover em torno de 99,9% da quantidade de hexadecano presente em um solo com índices relativamente altos de matéria orgânica, sendo a evaporação o principal mecanismo de remoção do contaminante. No entanto, Cormier *et al.* (2006) alerta que o emprego de temperaturas baixas e moderadas, esse tratamento pode formar compostos mais tóxicos que os liberados pela incineração do material.

Incineração: trata-se de um processo de destruição térmica, realizado sob temperaturas que variam dentro da faixa de 900 a 1250 °C. Ao contrário da dessorção térmica, nesse caso, o material contaminado entra em contato direto com as chamas. Em razão da liberação de poluentes atmosféricos, como ozônio, compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, o tratamento vem sendo substituído por outras técnicas (Cormier *et al.*, 2006).

Carvão ativado: utilizado normalmente em conjunto com outras técnicas, o tratamento por carvão ativado é aplicado principalmente para extração de compostos orgânicos voláteis, através da adsorção, por constituir um material poroso pelo qual passa o material contaminado. Após a saturação da superfície do carbono, é necessário que o mesmo seja regenerado (Trovão, 2006).

Oxidação Química: constituindo uma das técnicas mais inovadoras e emergentes para remediação de áreas contaminadas, a oxidação química *in situ* procura promover o tratamento da contaminação através de uma reação de oxi-redução entre compostos oxidantes injetados em subsuperfície, como peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio, e compostos orgânicos contaminantes, gerando produtos neutros e de baixo grau de toxicidade. Testes de Sciulli (2008) demonstraram a aplicabilidade desta técnica no tratamento de solos contaminados por tetracloroeteno.

Extração Multifásica: também conhecida como *bioslurping*, a técnica, segundo Roche (2006) *apud* Trovão (2006), consiste no bombeamento para remoção

de produto em fase livre, dissolvida e vaporizada. Mais eficiente na descontaminação da zona não saturada do solo, em pontos em que o nível da água não é muito profundo, o bombeamento da fase livre e vapor é realizado via aplicação de vácuo nos poços de extração, enquanto que em profundidades maiores que 10m, recomenda-se a utilização de um sistema que combine a extração de vapores por vácuo com o bombeamento convencional da água.

Encapsulamento: trata-se de um método de retenção de contaminantes utilizado para transformar materiais sólidos ou líquidos potencialmente poluentes em materiais com baixo ou sem nenhum grau de poluição. Constitui uma alternativa mais eficiente ao tratamento de resíduos que possuem contaminantes iônicos, como metais pesados, pois a adição de cimento eleva o pH da mistura, formando hidróxidos de metais, forma menos solúvel do composto em relação às espécies iônicas (Hojas *et al.*, 2007).

Extração de Vapor do Solo: o sistema é aplicado na zona não saturada do solo, onde o vácuo introduzido induz um fluxo controlado de ar que promove a biodegradação de compostos de baixa volatilidade. É especialmente eficaz sobre Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's) e alguns combustíveis, em solos com baixos teores de umidade e matéria orgânica, por serem mais permeáveis.

Bombeamento e Tratamento (*pump and treat*): a técnica possui como princípio o bombeamento do material contaminado, através da instalação de um conjunto de bombas de captação, até a superfície, onde ele poderá ser tratado mais facilmente. O bombeamento e tratamento também pode ser utilizado como espécie de barreira de contenção (linha de poços de bombeamento conhecida como barreira hidráulica), que altera as condições hidrológicas do local e impede que a contaminação siga o fluxo subterrâneo natural (EPA, 2001). O sistema constitui um dos métodos de tratamento de águas subterrâneas mais comuns, sendo o mais frequentemente empregado para descontaminação desse meio no Estado de São Paulo em 2007, conforme dados da CETESB.

Air Stripping: o princípio da técnica consiste na transferência de massa de compostos orgânicos voláteis dissolvidos na água subterrânea para a fase gasosa, através da entrada forçada de ar nesse meio. Como não há a destruição do contaminante, à técnica deve ser acoplado um sistema de depuração do ar contaminado, antes que haja sua liberação para a atmosfera. A técnica é comumente utilizada no tratamento de águas subterrâneas e é aplicada junto ao sistema *pump and treat* (EPA, 2001).

Métodos Biológicos de Remediação

Nas duas últimas décadas, a aplicação de processos biológicos ao tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo tem despertado grande interesse da comunidade acadêmica e industrial (Seabra, 2008). Por se tratar de uma técnica ecologicamente mais adequada, uma vez que faz uso de

organismos vivos para reduzir ou remover poluentes do ambiente, sua aceitabilidade vem crescendo. Além disso, a boa proporção custo-eficiência que apresenta tem fomentado seu desenvolvimento. Versátil, a biorremediação pode ser empregada no tratamento de diversos ambientes contaminados, como águas superficiais, subterrâneas e solos, além de resíduos e efluentes industriais em aterro ou áreas de contenção (Gaylarde *et al.*, 2005).

Biorremediação

A contaminação de solos e águas subterrâneas constitui um dos mais graves problemas ambientais do mundo industrializado (Kuiper *et al.*, 2004). O aumento sucessivo na quantidade de áreas a remediar tem determinado o desenvolvimento de novas tecnologias que priorizem, não só a imobilização, mas a destruição dos poluentes (Boopathy, 2000) ou a transformação deles em substâncias inócuas (Vidali, 2001). Dentre as mais promissoras dessas técnicas está a biorremediação, uma vez que, em comparação às tecnologias convencionais de remediação, apresenta vasta aplicabilidade, envolvimento de baixos custos operacionais, podendo, inclusive, ser mais eficaz na redução dos contaminantes, embora o processo, em alguns casos, possa ser mais longo (Scragg, 2005).

Ainda que a biorremediação seja considerada uma nova tecnologia, os microrganismos têm sido utilizados rotineiramente para o tratamento de resíduos há pelo menos 100 anos (Baker & Herson, 1994), em procedimentos de compostagem e lagoas de estabilização (Vidali, 2001). Uma das primeiras demonstrações de que certos microrganismos eram capazes de utilizar hidrocarbonetos como fonte de carbono foi apresentada por ZoBell em 1946 (Rosato, 1997). Sua aplicação na descontaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas, no entanto, só ganhou repercussão recentemente, quando do tratamento de um dos maiores vazamentos petrolíferos já documentados: a liberação de cerca de 41 milhões de litros de óleo cru, em alto mar, pelo petroleiro *Exxon Valdez* em março de 1989 no Alasca. A região mais afetada pelo desastre foi a praia de Prince William, mas a extensão da mancha de petróleo se estendeu, à sudoeste, por mais de 750km, afetando cerca de 1 900 km da zona costeira (Peterson *et al.*, 2003). Tendo em vista que as primeiras tentativas de remediação por técnicas convencionais não atingiram bons resultados, a EPA avaliou a possibilidade de implantar um projeto de biorremediação para a área. Análises prévias identificaram a presença de uma microbiota capaz de degradar o contaminante, mas também detectaram que o processo poderia ser comprometido pela carência de nutrientes disponíveis. A solução foi incrementar o meio com fertilizantes oleofílicos, ricos em nitrogênio e fósforo. Com a adoção dessa medida, em poucas semanas, a taxa de biodegradação aumentou de 3 a 8 vezes, tornando comparativamente visível a redução da pluma de contaminação em relação às áreas não tratadas (Baker & Herson, 1994).

A metabolização de poluentes orgânicos por organismos vivos compõe a base fundamental da biorremediação. Ao fazerem uso dessa fonte de energia disponível, eles

podem promover a transformação de moléculas persistentes em compostos menos tóxicos e complexos, por meio de uma degradação parcial, ou produzir compostos químicos simples, como CO₂, H₂O e NH₃, através da mineralização da molécula orgânica (Gaylarde *et al.*, 2005. Moreira & Siqueira, 2006). A reação química geral que resulta nessa transformação pode assim ser definida: CH₂O (molécula de carbono complexa) + O₂ → CO₂ + H₂O + energia, e representa a completa conversão do substrato em produto (Baker & Herson, 1994). Mas o desaparecimento de um contaminante do meio ambiente não indica, necessariamente, que ele tenha sido degradado por microrganismos, uma vez que a perda do poluente pode ter ocorrido em função de transformações abióticas. Dentre esses processos, a volatilização para a atmosfera, a lixiviação pela água e a degradação química e fotoquímica do composto podem ser citados (Flay, 1997). Outra possibilidade é que o contaminante fique adsorvido à superfície das partículas do solo. Essa interação ocorre porque os hidrocarbonetos são apolares e sua permanência na fase líquida demanda que as moléculas de água rompam as pontes de H que estão estabelecidas com outras moléculas de água. Como esta reorganização tem um custo energético muito elevado, o composto apolar é forçado a deslocar-se na direção dos locais de maior hidrofobicidade, representados no solo pela matéria orgânica e pela superfície dos minerais (Schwarzenbach *et al.*, 1993 *apud* Jacques *et al.* 2007a). Assim, a textura afeta decisivamente a capacidade de sorção dos compostos orgânicos pelo solo, sendo que os maiores níveis de retenção são observados em solos argilosos, pelo elevado conteúdo natural de metais que apresentam (Rodríguez, 2006). Nesse caso, uma das limitações da biorremediação, é a biodisponibilidade do contaminante para o início da degradação microbiana (Bento *et al.*, 2008). Neste sentido, a produção de biossurfactantes por microrganismos tem viabilizado a solubilidade e disponibilidade de poluentes hidrofóbicos, aumentando o potencial para a biodegradação (Bento *et al.*, 2005). Um ramo importante da pesquisa atual sobre biorremediação é a busca destes biossurfactantes, que podem ser utilizados como aditivos para solos contaminados com compostos pouco solúveis, facilitando, desta maneira, sua biodegradação. Os biossurfactantes são promissores devido a sua biodegradabilidade, baixa toxicidade e efetividade em aumentar a biodegradação e solubilização de compostos de baixa solubilização. Um diagrama, mostrando as principais rotas que um poluente pode tomar ao ser liberado no ambiente, é apresentado na Figura 1.

O sistema metabólico que tem se mostrado mais eficiente na biodegradação de moléculas xenobióticas recalcitrantes é o microbiano (Gaylarde *et al.*, 2005), sendo que os mais estudados são os das bactérias e os dos fungos lignolíticos e não-lignolíticos (Jacques *et al.*, 2007a).

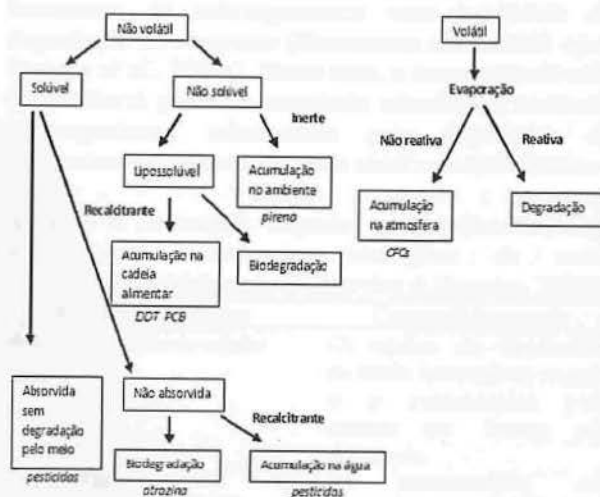


Figura 1: Principais destinos dos poluentes liberados no meio ambiente, com algumas exemplificações (Scragg, 2005).

Como exemplos de microrganismos comumente utilizados em processos de biorremediação temos os gêneros *Azospirillum*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Enterobacter*, *Proteus*, *Klebsiella*, *Serratia*, *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Nocardia*, *Streptomyces*, *Mucor*, *Fusarium*, *Chaetomium*, *Phanerochaete* e *Trametes* (Moreira & Siqueira, 2006), por apresentarem tolerância à presença de altas concentrações de hidrocarbonetos, assim como grande capacidade de degradação (Plaza *et al.*, 2008). Mas, como os microrganismos, individualmente, não possuem a competência enzimática para transformar totalmente qualquer uma das complexas moléculas de hidrocarbonetos em intermediários comuns das suas rotas catabólicas, tem sido dada atenção especial, nos últimos anos, à obtenção de consórcios microbianos, que, comparativamente às culturas puras, têm-se mostrado mais efetivos na degradação desses poluentes (Jacques *et al.*, 2007a). Alcanos, na faixa de C₁-C₄, por exemplo, são degradados por poucas espécies, enquanto que os n-alcenos C₁₀-C₂₂ são facilmente metabolizados. Já os hidrocarbonetos poliaromáticos são de biodegradabilidade difícil e lenta, com taxas que decrescem conforme aumenta o número de anéis aromáticos na molécula (Seabra, 2008). A relação entre a estrutura química de alguns hidrocarbonetos e sua biodegradabilidade pode ser visualizada na tabela 3 e alguns dos mais importantes aspectos que influenciam no sucesso da biorremediação estão resumidos na tabela 4.

Mas ainda que haja essa variabilidade na taxa de degradação entre os compostos orgânicos, hoje, a princípio, todos são biodegradáveis, sendo que, comprovadamente, mais de 300 compostos individuais são passíveis de detoxificação por biorremediação, através do emprego de diferentes procedimentos (Moreira & Siqueira, 2006). No entanto, como já foi mencionado, diversas áreas necessitam de medidas corretivas, pois vários fatores abióticos podem interferir na metabolização do contaminante (Berger, 2005). De acordo com Scragg (2005), esse conjunto de fatores pode

ser subdividido em dois grupos principais: os que afetam diretamente o crescimento e o metabolismo do microorganismo, como teor nutricional, temperatura, pH, oxigênio e umidade, e os que estão relacionados às características do composto, como estrutura química, disponibilidade, solubilidade e fotossensibilidade.

Tabela 3. Estrutura química e biodegradabilidade de alguns hidrocarbonetos, encontrados em derivados do petróleo (EPA, 1995).

Biodegradabilidade	Exemplos de constituintes	Derivados nos quais os constituintes podem ser encontrados
Mais degradável	n-butano, n-pentano, n-octano	gasolina
	nonano	óleo diesel
	metilbutano, dimetilpenteno, metiloctano	gasolina
	benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno	gasolina
	propilbenzeno	óleo diesel, querosene
	decano	óleo diesel
	dodecanos	querosene
		óleos
	tridecano	combustíveis para aquecimento
	tetradecano	óleos lubrificantes
	naftaleno	óleo diesel
	fluoranteno	querosene
		óleos
		pireno
Menos degradável	acenaftaleno	óleos lubrificantes

No entanto, a alteração nesses elementos pode não ser significativa o bastante para influir na taxa metabólica dos microrganismos. Nesse caso, a população microbiana endógena degradadora de hidrocarbonetos, representando 1% de um total de $10^4 - 10^6$ células/g de solo, pode ser utilizada, na descontaminação de sítios impactados (Scragg, 2005), já que a biodegradação é o principal processo responsável pela *atenuação natural monitorada*, uma estratégia que, segundo a EPA, consiste na redução das concentrações dos contaminantes, através da combinação de mecanismos naturais como a degradação, volatilização, dispersão, diluição, sorção e estabilização química e biológica do composto. Também conhecida como *biorremediação intrínseca*, o uso dessa abordagem requer uma análise cuidadosa da taxa de degradação dos contaminantes e de suas vias de transporte (Seabra, 2008), além de um monitoramento do local por longos períodos de tempo, visando à proteção da saúde do homem e do meio ambiente (Jacques *et al.*, 2007a). Sua aplicação é recomendada em sítios distantes de zonas residenciais e de baixos valores ambiental e público, onde o tempo não seja um fator limitante ou outras técnicas não possam ser empregadas (Kuiper *et al.*, 2004), já que uma desvantagem que o processo apresenta é sua longa

duração, resultado, muitas vezes, do número reduzido ou inexistente de microrganismos com habilidade de degradação do composto (Huesemann *et al.*, 2002 *apud* Jacques *et al.*, 2007a). Nesse caso, a inoculação do solo com culturas puras ou consórcio microbiano, contendo microrganismos selecionados para degradação de contaminantes específicos, pode sanar essa deficiência.

Tabela 4. Principais aspectos que influenciam no sucesso de tratamentos biológicos de solos contaminados. (Adaptado de Moreira & Siqueira, 2006).

Principais aspectos	Comentários gerais
Heterogeneidade do rejeito	Os rejeitos são distribuídos de modo heterogêneo no solo e o contaminante pode ocorrer em formas não acessíveis.
Concentrações do contaminante	do As concentrações dos contaminantes podem variar de muito baixas, não garantindo o crescimento microbiano, a muito altas, sendo tóxicas e inibindo o crescimento.
Toxicidade e persistência	Tratamentos biológicos são eficientes para remover materiais biodegradáveis e de baixa toxicidade. Contaminantes resistentes à biodegradação exigem adequação nutricional e consórcio microbiano.
Condições adequadas para o crescimento microbiano	Atividade microbiana suficiente para promover adequada degradação exige condições ambientais favoráveis

Dados laboratoriais comprovam que essa estratégia, conhecida como *bioaumentação*, pode aumentar a mineralização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em até 10 vezes quando da comparação do desempenho obtido entre um consórcio microbiano, composto por seis bactérias e um fungo em solo contaminado com antraceno, fenantreno e pireno, em relação à microbiota nativa do solo (Jacques *et al.*, 2007b). No entanto, no campo, esse resultado pode não corresponder à realidade, uma vez que a competição com populações endógenas e a ausência de condições ambientais adequadas, podem limitar a eficiência do processo (Scragg, 2005). Nesse último caso, algumas outras medidas podem ser tomadas para estimular a atividade biológica. A primeira dentre elas, a *bioestimulação*, visa à regulação de um dos maiores limitantes para a biodegradação, o teor nutricional do solo, por meio da incorporação de proporções adequadas de compostos orgânicos e inorgânicos, pois, sabe-se, em teoria, que, para a conversão de 1g de hidrocarbonetos em biomassa, são consumidos cerca de 150mg de nitrogênio e 30mg de fósforo (Rosenberg & Ron, 1996). Já a segunda medida envolve o acréscimo de oxigênio ao meio, através da injeção do gás na zona não-saturada (bioventilação) ou na zona saturada do solo (*biosparging*) (Berger, 2005), uma vez que a degradação

de hidrocarbonetos pela via aeróbia é considerada mais eficiente que o processo anaeróbio (Scragg, 2005).

Uma estratégia de biorremediação que vem ganhando espaço é a **fitorremediação**, que consiste no emprego de plantas para acelerar o processo de degradação de poluentes. Ela pode ser subdividida em cinco processos diferentes: a fitoextração, que consiste na remoção e acumulação do composto em algum compartimento vegetal que não comprometa o desenvolvimento da planta, a fitodegradação, que envolve a incorporação e a degradação do composto orgânico, a fitovolatilização, que inclui a incorporação e a transformação de íons em espécies voláteis, com a liberação dessa forma menos tóxica do composto para a atmosfera, e a fitoestabilização, que diz respeito à transformação de moléculas em compostos menos tóxicos ou de reduzida mobilidade (Scragg, 2005). Ainda que sua aplicação mais comum esteja ligada à remediação de ambientes contaminados por metais, a utilização da técnica no tratamento de solos contaminados com HPAs também demonstrou eficiência (Seabra, 2008). Clemens *et al.* (2002) citam que, dentre as características que uma planta utilizada na descontaminação de ambientes deve apresentar, estão crescimento rápido, presença abundante de raízes profundas, ser de fácil colheita e de alta resistência à sobrevivência em ambientes com concentrações consideráveis de poluentes.

No entanto, dentre os processos de fitorremediação citados, a ocorrência de fitodegradação, em especial, é de difícil determinação, em razão da forte interação entre solo-planta-microorganismo (Jacques *et al.*, 2007a). Denominada **rizorremediação**, essa estreita associação dos microrganismos à rizosfera envolve a liberação de exudato nutricional pelas raízes das plantas, enquanto os microrganismos sintetizam estimuladores do crescimento radicular e compostos antipatógenos (Scragg, 2005), ao mesmo tempo em que agem na biodegradação dos contaminantes do solo (Seabra, 2008). Kuiper *et al.* (2004) comentam que a rizorremediação, na realidade é uma combinação das técnicas de bioaugmentação e fitorremediação, poderia ser a solução para problemas encontrados durante a aplicação das duas técnicas em separado.

Em parceria com as estratégias apresentadas, técnicas de biorremediação foram desenvolvidas, sob o mesmo foco principal: buscar otimizar o processo degradativo, através do monitoramento e controle de seus principais fatores limitantes. Como já foi mencionado, as tecnologias aplicadas *ex situ* envolvem a remoção física do material contaminado, que será submetido *on-site* ou *off-site* a um processo de tratamento. Enquanto isso, as técnicas empregadas *in situ* não prescindem a escavação ou o bombeamento do meio contaminado, pois são baseadas no potencial dos microrganismos autóctones para degradar os contaminantes. Em face dessas diferenças, o segundo procedimento é o mais recomendado, uma vez que implica menores riscos de contaminação pelo manuseio do material e custos mais baixos de instalação. A seguir serão brevemente descritas algumas das técnicas mais comuns de biorremediação.

O **land farming** refere-se a um processo de tratamento *ex situ*, em que solos contaminados por hidrocarbonetos são dispostos em camadas de 0,3 a 1m de espessura, com incorporação de nutrientes (Paudyn *et al.*, 2008). Fundamentado na incrementação dos níveis de oxigênio e distribuição mais homogênea do contaminante no solo (Scragg, 2005), através de seu revolvimento por operações de aração e gradagem (Jacques *et al.*, 2007a), durante o processo, a redução na concentração dos contaminantes ocorrerá via volatilização ou biodegradação (Paudyn *et al.*, 2008). Amplamente utilizada pela indústria petrolífera, uma das desvantagens da técnica é a necessidade de grandes espaços disponíveis, além das dificuldades em controlar a umidade e a volatilização de poluentes atmosféricos. Existem casos em que uma variação da técnica, denominada **land treatment**, pode ser utilizada. A principal diferença entre as duas é que essa não implica a construção de uma célula impermeabilizada para o tratamento do solo, por ser aplicada *in situ* (Seabra, 2008). No entanto, caso a concentração do contaminante esteja a uma significativa profundidade, o método mais indicado para o tratamento *in situ* seria a incorporação de oxigênio no meio. Para tanto, pode ser aplicada a técnica de **bioventilação**, que estimula a biodegradação natural dos contaminantes no solo, através do fornecimento de oxigênio, sob um sistema que utiliza baixas taxas de fluxo, apenas o suficiente para manter a atividade biológica. Outra alternativa é o **biosparging**, cujo objetivo principal é aumentar a aeração da zona não saturada do solo (Vidali, 2001), através da injeção de ar atmosférico no meio, bombeado também sob baixa pressão, por meio de compressores (Abdanur & Nolasco, 2005).

Com relação ainda às tecnologias de aplicação *ex situ*, temos o confinamento do material contaminado em um reator, onde todas as condições do meio são controladas para garantir a eficiência da biodegradação. O solo, geralmente em fase lama, é colocado no **bioreator** e pode receber um incremento com microrganismos, se a população presente não for competente enzimaticamente. A limitação da técnica é o alto custo envolvido, uma vez que os equipamentos são caros em comparação com outras tecnologias de biorremediação (Berger, 2005).

A construção de **barreiras reativas permeáveis** consiste na formação de uma parede subterrânea, que age como obstáculo à passagem da pluma de contaminação. Pela passagem da água subterrânea contaminada através de porções reativas, mecanismos aeróbios ou anaeróbios realizam a depuração do meio. A técnica, aplicada *in situ*, pode ser considerada uma variante do tratamento *pump and treat*, denominado barreira hidráulica convencional (Trovão, 2006).

A **compostagem** é uma das mais antigas e conhecidas medidas empregadas na degradação de compostos orgânicos. Metabolizados, esses compostos são transformados em material orgânico estável, água e CO₂, através de um processo de degradação aeróbia (Jacques *et al.*, 2007a). É importante que condições termofílicas (50°C a 65°C) sejam mantidas até que o

processo atinja seu estágio maduro, quando há o decréscimo da temperatura, e que o solo contaminado, disposto em leiras ou pilhas, seja periodicamente revirado para incorporação de oxigênio. Ainda que comumente as técnicas de compostagem e **biopilha** sejam utilizadas como sinônimos, seus procedimentos para aeração do solo não são os mesmos. Enquanto naquela há o revolvimento do solo, nessa o oxigênio é fornecido por meio de uma rede de tubos. No entanto, suas vantagens e desvantagens se assemelham, com ambas necessitando dispor de um sistema de coleta de vapores e de lixiviado (Seabra, 2008).

Assim como a compostagem, a disposição de resíduos orgânicos em **aterros e lagoas de estabilização** também são técnicas há bastante tempo utilizadas. O aterro sanitário é o destino final dos resíduos sólidos urbanos da maioria das cidades. Nele, descargas de lixo são intercaladas com camadas de solo, onde processos anaeróbios de fermentação ocorrem. Além do metano e do CO₂ gerados durante a degradação dos resíduos, há a formação de um líquido escuro, o chorume, que representa um fator de risco ambiental, pelas suas altas concentrações de matéria orgânica e de metais pesados. Para evitar a ocorrência de qualquer contaminação, sistemas de tratamento desse resíduo e mecanismos de captação do metano são recomendados. Já as lagoas de estabilização, utilizadas principalmente no tratamento biológico de esgotos sanitários, possuem baixos custos, facilidade de construção e operação, além de produzirem efluentes de qualidade (CETESB, 1999).

Para a remoção de poluentes gasosos, técnicas específicas devem estar empregadas, isoladas ou acopladas a procedimentos que viabilizam a liberação de contaminantes voláteis para a atmosfera. Nesse sentido, uma das tecnologias disponíveis para a depuração do ar é a **biofiltração**, um mecanismo baseado na imobilização dos poluentes em um material poroso por onde o ar é forçado a passar. Em seguida, os microrganismos presentes nesse filtro realizam a oxidação dos contaminantes a CO₂ e H₂O. Ainda que a técnica seja hábil para o tratamento de grandes volumes de gás e remova até 99% dos poluentes a baixos custos operacionais (Scragg, 2005), a tecnologia, no entanto, não é eficaz na degradação de compostos altamente halogenados, como tricloroetileno, tricloroetano e tetraclorocarbano (Baker & Herson, 1994).

Cabe mencionar que, embora cada uma das tecnologias tenha sido aqui apresentada separadamente, freqüentemente as técnicas devem e são combinadas para tratar uma mesma área impactada, dadas as especificidades do meio e as características dos contaminantes (Seabra, 2008). Nada impede também que as estratégias de bioaumentação, bioestimulação e fito ou rizorremediação sejam utilizadas como ferramentas incrementadoras dessas tecnologias.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A redução do passivo ambiental resultante do uso desmedido dos recursos naturais depende não só da implementação de políticas públicas, mas de um comprometimento de diversos segmentos da sociedade.

Empresas potencialmente poluidoras, investidores, agentes financeiros, empresas do setor da construção civil, empresas de consultoria ambiental, universidades, poder público e a população em geral precisam estar interessados em equacionar o problema. Além da implantação de procedimentos padronizados de análise, controle e gerenciamento de áreas contaminadas, é preciso que o ser humano se torne ambientalmente engajado e perceba de que forma suas ações podem comprometer a função de todo um ecossistema. Remediar áreas historicamente impactadas pelo desenvolvimento de atividades que desrespeitaram os limites de autodepuração do meio ambiente significa resgatar as condições do ambiente, para que ele recupere a função que desenvolvia.

Nesse sentido, tem sido demonstrado que a biorremediação constitui uma técnica de eficiência comprovada e com vasta aplicabilidade e aceitabilidade, além de implicar menores investimentos em relação a tecnologias convencionais de remediação. A crença de que ela se restringe à realização de testes laboratoriais de degradação de contaminantes também já foi desfeita, tanto que existe um encorajamento das agências reguladoras ambientais com respeito a sua utilização em escala de campo, ainda que possa vir associada a outros métodos de tratamento.

No entanto, a técnica não é resposta para a descontaminação de qualquer ambiente nem para a degradação de qualquer contaminante. Compostos halogenados e solos com alto teor de matéria orgânica e compactação elevada não apresentam bons resultados de degradação e recuperação quando submetidos à técnica de biorremediação. É importante também que as avaliações ecotoxicológicas das populações expostas considerem os resultados não só de testes de mortalidade aguda, mas também da exposição crônica, para que a escolha pela técnica mais adequada seja feita, uma vez que, em alguns casos, a conclusão do processo pode se estender por longos períodos de tempo. No Brasil, o uso dessa tecnologia deve ser melhor considerado, uma vez que o país apresenta condições climáticas favoráveis à atividade microbiana.

REFERÊNCIAS

- ABDANUR, A. & NOLASCO M. A. 2005. Remediação de água subterrânea contaminada com hidrocarbonetos em uma refinaria de óleo. *Rev. Acad.*, Curitiba, v.3, n.2, p. 47-53.
- BAKER, K. H. & HERSON, D. S.. 1994. *Bioremediation*. Editora Mc Graw-Hill, New York, p.373.
- BENTO, F. M.; CAMARGO, F.A.O.; OKEKE, B.; FRANKENBERGER, W. 2005. Comparative Bioremediation of Soils contaminated with diesel oil. In: *Bioresource Technology*, v. 96, p. 1049-1055.
- BENTO, F. M.; GAYLARDE, C.C.; CAMARGO, F.A.O.. 2008. Capítulo 7 Biossurfactantes. In: João Lucio Azevedo; Itamar Santos Melo. (Org.). *Microbiologia Ambiental*. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa, p: 151-184.
- BERGER, T. M.. 2005. *Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo - enfoque na aplicação do processo terraferm*, p. 86.

- BOOPATHY, R.. 2000 Factors limiting bioremediation technologies. In: **Bioresource Technology**, 74, p. 63-67.
- BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. Capítulo VI - Do Meio Ambiente, Art. 225.
- BRASIL. **Lei Federal Nº 6.766, de 19 de dezembro de 1979**. Dispõe sobre o parcelamento do solo urbano e dá outras providências.
- BRASIL. **Lei Federal Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981** - Política Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.
- BRASIL. **Resolução CONAMA 001, de 23 de janeiro de 1986**. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para o Relatório de Impacto Ambiental – RIMA.
- BRASIL. **Lei Federal Nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998** - Lei dos Crimes Ambientais. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências.
- BRASIL. **Resolução CONAMA 237, de 19 de dezembro de 1997**. Dispõe sobre as definições e procedimentos para o licenciamento ambiental, licença ambiental, estudos ambientais e impacto ambiental regional e dá outras providências.
- CLEMENS, S.; PALMGREN, M. G.; KRÄMER, U.. 2002. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. In: **Plant Science**, v.7, n.7, 309-315.
- CORMIER, S. A.; LOMNICKI, S.; BACKES, W.; DELLINGER, B.. 2006. Origin and Health Impacts of Emissions of Toxic By-Products and Fine Particles from Combustion and Thermal Treatment of Hazardous Wastes and Materials. In: **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n. 6, p. 810-817.
- CORSEUIL, H. X. & MARINS, M. D. M.. 1997. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave? In: **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, n.2, p.50-54.
- FAY, E. F.; SILVA, C. M. M. S.; MELO, I. T.. 1997. Capítulo 5 Degradação abiótica de xenobióticos. In: **Microbiologia Ambiental**, EMBRAPA, 125-139.
- GAYLARDE, C. C.; BELLINASSO, M. L.; MANFIO, G. P.. 2005. Biorremediação: aspectos biológicos e técnicos de biorremediação de xenobióticos. In: **Biociência e Desenvolvimento**, n. 34, p. 36-43.
- GUILHERME, L. R. G.. 2005. Fundamentos da análise de risco. In: **Biociência e Desenvolvimento**, n. 34, p. 44-55.
- HOJAS, J. W. J.; CONSOLI, N. C.; HEINECK, K. S.. 2007. Aplicação da técnica de encapsulamento em um solo contaminado com borra oleosa ácida. In: **Revista de Estudos Ambientais**, v.9, n.2, p. 6-15.
- JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O.. 2007a. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. In: **Ciência Rural**, v.37, n.4, p.1192-1201.
- JACQUES, R. J. S.; OKEKE, B.; BENTO, F. M.; PERALBA, M. C. R.; CAMARGO, F.A.O. 2007b. Characterization of a Polycyclic Aromatic Hydrocarbon degrading Microbial Consortium from a Petrochemical Sludge Landfarming Site. In: **Bioremediation Journal**, New York, v. 11, n. 2, p. 1-11.
- JACQUES, R.J.S. 2005. **Biorremediação de antraceno, fenantreno e pireno em um argissolo**. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 170f.
- KREPSKY, N.; SILVA, F. S.; CRAPEZ, M. A. C. 2006. Biodetergentes para limpeza de petróleo. In: **Ciência Hoje**, v. 38, n. 223, p. 70-73.
- KUIPER, I.; LAGENDIJK, E. L.; BLOEMBERG, G. V.; LUGTENBERG, B. J. J. 2004. Rhizoremediation: A Beneficial Plant-Microbe Interaction. In: **The American Phytopathological Society**, v. 17, n. 1, p. 6-15.
- MERINO, J. e BUCALÁ, V. 2007. Effect of temperature on the release of hexadecane from soil by thermal treatment. In: **Journal of Hazardous Materials**, 143, p.455-461.
- MOERI, E. N.; RODRIGUES, D.; NIETERS, A.. 2007. **Áreas Contaminadas: remediação e revitalização**. Signus Editora, São Paulo, v. 3, p.204.
- MOREIRA, C. A. & DOURADO, J. C.. 2005. Análise de contaminantes de fase líquida não aquosa (NAPLs) por aplicação do método eletromagnético indutivo (EM). In: **Rev. Bras. Geof.**, v.23, n.3, p.213-220.
- MOREIRA, F. M. S. & SIQUEIRA, J. O.. 2006. Capítulo 6 Xenobióticos no Solo. In: **Microbiologia e Bioquímica do Solo**, p.263-311. Ed. UFLA.
- PAUDYN, K.; RUTTER, A.; ROWE, R. K; POLAND, J. S.. 2008. Remediation of hydrocarbon contaminated soils in the Canadian Arctic by landfarming. In: **Cold Regions Science and Technology**, 53, p.102-114.
- PETERSON. C. H.; RICE, S. D.; SHORT, J. W.; ESLER, D.; BODKIN, J. L.; BALLACHEY, B. E.; IRONS, D. B.. 2003. Long-Term Ecosystem Response to the ExxonValdez Oil Spill. In: **Science**, 302, 2082-2086.
- PLAZA, G. A.; JANGID, K.; LUKASIK, K.; NALECZ-JAWECKI, G.; BERRY, C. J.; BRIGMON, R. L.. 2008. Reduction of Petroleum Hydrocarbons and Toxicity in Refinery Wastewater by Bioremediation. In: **Bull Environ Contam Toxicol** 81:329-333.
- RODRIGUEZ, C. P. M.. 2006. **A influência das características dos solos na remediação de solos contaminados através de processos oxidativos avançados com persulfato e reagente de Fenton**. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental, Universidade de São Paulo, 80f.
- ROSATO, Y. B.. 1997. Capítulo 14 Biodegradação do petróleo. In: **Microbiologia Ambiental**, EMBRAPA, 307-334.
- ROSENBERG, E. & RON, E. Z.. 1996. Capítulo 4 Bioremediation of petroleum contamination. In: **Bioremediation – principles and applications**, Ed. Cambridge University Press, United Kingdom, p. 100-124.
- SÃO PAULO. 1999. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas - CETESB**.
- SCHNEIDER, M.R. 2005. **Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 192f.
- SCIULLI, B. E. 2008. **Remediação do composto tetracloreto em subsuperfície através do processo de oxidação química *in situ* (ISCO)**. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Hidrogeologia e Meio

Ambiente, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 165f.

SCRAGG, A.. **Environmental Biotechnology**. 2005. Ed. Oxford, Nova York, 2ª ed., p.447.

SEABRA, P. N.. 2008. Capítulo 24 Biorremediação de solos contaminados por petróleo e derivados. In: **Microbiologia Ambiental**, 2ª ed. rev. ampl. – Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, p. 547-570.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S.. 2004. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. In: **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446.

TROVÃO, R. S.. 2006. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no município de Guarulhos – SP**. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 224f.

United States Environmental Protection Agency - EPA. 2001. **A citizen's guide to air stripping**.

United States Environmental Protection Agency - EPA. 2001. **A citizen's guide to pump and treat**.

VIDALI, M.. 2001. Bioremediation: an overview. **Pure Appl. Chem.**, v.73, n.7, p. 1163-1172.

www.cetesb.sp.gov.br, acessado em 11.10.2008.

www.epa.gov, acessado em 03.11.2008.