



Avaliação das Técnicas de Remediação de Solos e Águas Contaminados por Combustíveis Fósseis

Felipe Menezes Cairo

Monografia em Engenharia Química

Orientador

**Profa. Juacyara Carbonelli
Campos, Dsc.**

Maio de 2021

AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS CONTAMINADOS POR COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Felipe Menezes Cairo

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Marcelo Mendes Viana, D.Sc

Letícia Sobral Maia dos Santos Lima, D.Sc

Orientado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Maio de 2021

Cairo, Felipe Menezes.

Avaliação das técnicas de remediação de solos e águas contaminados por combustíveis fósseis / Felipe Menezes Cairo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

vii, 122 p.; il. (Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos

1. Remediação. 2. Solos. 3. Técnicas. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5.

Juacyara Carbonelli Campos. I. Título.

"Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes."
Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder saúde e sabedoria para seguir na jornada;

Aos meus pais, Márcia e Jairo, por todo amor e suporte em todos esses anos;

A minha noiva, Raíssa, por toda paciência, compreensão e carinho;

A professora Juacyara pela orientação e contribuições valiosas que possibilitaram o desenvolvimento do trabalho;

Aos meus amigos da UFRJ, em especial ao meu amigo, Felipe Pereira, pela parceria, conselhos e idéia embrionária deste projeto.

A todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para o meu crescimento acadêmico e profissional,

À todos vocês minha eterna gratidão e meu muito obrigado!

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS CONTAMINADOS POR COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Felipe Menezes Cairo
Maio, 2021

Orientadora: Prof. Juacyara Carbonelli Campos, Dsc

Com o avanço tecnológico e industrial e o uso considerável do petróleo como fonte de energia, tornou-se cada vez mais frequente os acidentes envolvendo esse produto e seus derivados. Tanto no solo quanto nos corpos hídricos, a contaminação por combustíveis fósseis é extremamente nociva, podendo prejudicar toda a biota ao redor e também a população que depende daquela área para se sustentar. Com o passar dos anos, cresceu-se a preocupação com a remediação das áreas contaminadas por esse tipo de produto. Dentre tantas técnicas, que podem variar conforme o tipo de tratamento, sendo físico, químico e biológico, tratado no local de origem (“in-situ”) ou deslocado para outro ambiente (“ex-situ”), aplicados especificamente no solo ou na água, torna-se importante fazer um levantamento dessas técnicas para analisar quais teriam melhor desempenho quando analisados parâmetros como custo, tempo de tratamento e eficiência da técnica. Após descrição de dezesseis técnicas de remediação, pode-se levantar vantagens e desvantagens de cada uma e fazer uma análise geral delas. Ficou evidente que as técnicas de origem física apresentam um melhor desempenho no quesito tempo de tratamento, isto é, são técnicas que conseguem um resultado satisfatório em um menor tempo de tratamento. Enquanto em relação a custos, as técnicas biológicas levam vantagem, sendo tratamentos que necessitam de menos insumos e ferramentas. Por fim, as técnicas químicas sobressaem em relação à eficiência do tratamento, obtendo resultados próximos a cem por cento de recuperação da região afetada. Desta forma, os tratamentos com melhor desempenho para remediação de solos contaminados, são as técnicas de dessorção térmica (físico), oxidação química (químico) e bioestimulação (biológico), enquanto que, para tratamentos dos contaminantes em água, a técnica com melhor desempenho foi a queima “in situ” (químico). Uma alternativa para otimizar a remediação de áreas contaminadas seria, quando possível, utilizar combinações de técnicas para chegar ao melhor desempenho esperado.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução.....	1
Capítulo II - Objetivos.....	6
II.1 - Objetivos Gerais	6
II.2 - Objetivos Específicos	6
Capítulo III - Revisão Bibliográfica	7
III.1 Áreas Impactadas.....	7
III.2 Principais Contaminantes.....	7
III.2.1 Petróleo.....	8
III.2.2 Gasolina.....	11
III.2.3 Óleo Diesel.....	12
III.2.4 Querosene de Aviação.....	13
III.3 Técnicas de Remediação.....	13
III.3.1 Técnicas para remediação de solos	14
III.3.1.1 Dessorção Térmica	14
III.3.1.2 Extração de Vapores	15
III.3.1.3 Incineração.....	16
III.3.1.4 Oxidação Química	17
III.3.1.5 Extração Química	18
III.3.1.6 Biorremediação.....	20
III.3.1.7 Atenuação Natural	21
III.3.1.8 Bioaugmentação	21
III.3.1.9 Bioestimulação	22
III.3.1.10 Fitorremediação	23
III.3.1.11 Tratamento de Resíduos no Solo (“Landfarming”).....	24
III.3.1.12 Biorreatores	25
III.3.1.13 Compostagem	26
III.3.2 Técnicas para remediação de corpos hídricos	27
III.3.2.1 Barreira de Contenção e “Skimmers”	27
III.3.2.2 Queima “in-situ”	29
III.3.2.3 Dispersante Químico	30
Capítulo IV - Metodologia	32
Capítulo V - Resultados e Discussão.....	33

V.1 Técnicas de Remediação de solos.....	33
V.1.1 Dessorção Térmica.....	33
V.1.2 Extração de Vapor.....	34
V.1.3 Incineração.....	35
V.1.4 Oxidação Química.....	35
V.1.5 Extração Química.....	36
V.1.6 Biorremediação.....	36
V.1.7 Atenuação Natural.....	37
V.1.8 Bioaugmentação.....	38
V.1.9 Bioestimulação.....	39
V.1.10 Fitorremediação.....	39
V.1.11 Tratamento de Resíduos no Solo (“Landfarming”).....	40
V.1.12 Biorreatores.....	40
V.1.13 Compostagem.....	41
V.2 Técnicas de Remediação em Corpos Hídricos.....	42
V.2.1 Barreiras de Contenção e “Skimmers”.....	42
V.2.2 Queima “in-situ”.....	43
V.2.3 Dispersante Químico.....	43
V. 3 Análise das Técnicas.....	44
Capítulo VI - Conclusão.....	48
Referências Bibliográficas.....	49

Capítulo I – Introdução

Desde o início da revolução industrial, mais intensamente em meados dos anos 50, com crescimento das grandes indústrias e a utilização dos combustíveis fósseis, o planeta vem sofrendo com a poluição e o uso desenfreado de tais combustíveis.

Por muito tempo, os problemas ocasionados por esses agentes eram vistos como inevitáveis, frente às vantagens que eles traziam para o desenvolvimento dos estados (BARBOSA; BARATA; HACON, 2012).

Era notório que nas grandes empresas e indústrias havia um desequilíbrio entre a busca pelo lucro e a preocupação com o meio ambiente. Assim como, em escala mundial, havia uma negligência às políticas ambientais, frente ao crescimento econômico do país (BARBOSA; BARATA; HACON, 2012).

Com os avanços tecnológicos e com o crescente envolvimento da sociedade nas questões ambientais, um novo desafio surgia para os setores industriais e de comércio: Conseguir se manter competitivo, buscando novas tecnologias e modelos que abraçassem a questão da sustentabilidade (BARBOSA; BARATA; HACON, 2012).

Um desses grandes setores industriais é o petrolífero. O petróleo é um combustível fóssil composto por matéria orgânica decomposta, como restos de animais marinhos, algas, plâncton e vegetais (SILVA; CHIANCA; ANDRADE, 2015). Sendo originado por centenas de milhões de anos no processo evolutivo da terra. É encontrado na natureza em sua forma bruta, tendo aparência de um óleo escuro e muito viscoso. Estando nessa forma, o petróleo já pode ser considerado um agente de alta poluição, se considerados seus elevados índices de enxofre, nitrogênio e metais (SILVA; CHIANCA; ANDRADE, 2015). O petróleo então passa por processos de refino, dando origem a diversos produtos como, óleo diesel, gasolina, querosene, nafta, entre outros.

A produção de petróleo no Brasil teve aumento significativo nos últimos anos. Há cerca de 20 anos o petróleo brasileiro era, em sua grande parte, oriundo de importações (PENA, 2015). A produção de Petróleo no Brasil é realizada em nove

bacias petrolíferas, das quais destacam-se quatro: as bacias de Campos, de Santos, do Espírito Santo e do Recôncavo Baiano (PENA,2015).

Devido ao grande crescimento desse setor nos últimos anos, há também um aumento nas chances de acidentes ambientais. Tomando como exemplo a área da Baía de Guanabara, localizada na cidade do Rio de Janeiro, que atualmente possui mais de 35 empresas ligadas a operações petrolíferas em seu entorno, bem como, possui duas grandes refinarias em atividade: a Refinaria de Duque de Caxias (Reduc) e a Refinaria de Manguinhos (INEA, 2018).

Além disso, dados do Plano Mestre do Porto do Rio de Janeiro (2019) mostraram aproximadamente 2300 atracações de navios de apoio “offshore” no ano de 2017 e estimaram que essas operações possam atingir a marca de 4.000 até o ano de 2030 (MESTRE, 2019).

Segundo o registro histórico da Gerência de Operações em Emergências Ambientais (Geopem), do Instituto Estadual do Ambiente (Inea), entre os anos de 1983 e 2015, ocorreram 190 casos de vazamento de óleo apenas na região da Baía de Guanabara, o que equivale a 65% das ocorrências dessa tipologia em todo o Estado do Rio de Janeiro (INEA, 2018).

Esses vazamentos acabam por contaminar a bacia hidrográfica bem como o solo e regiões costeiras que, quando expostos a esse tipo de contaminante, têm sua biodiversidade altamente prejudicada. Para tal, existem técnicas de remediação que atenuam e eliminam a poluição desses ambientes. Dentro do vasto universo de técnicas utilizadas, elas podem ser classificadas em físicas, químicas e biológicas, realizadas “in-situ” ou “ex-situ”. Pela existência de tantas formas de recuperação das áreas contaminadas, é preciso analisar qual técnica é mais apropriada, dependendo do tipo de lugar e do tipo de contaminante a ser removido ou degradado.

Segundo Araújo et al. (2018), uma área contaminada pode ser definida como:

Local ou 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 mesmo natural.

A respeito dos recursos hídricos, esses podem ter sua qualidade prejudicada por diversos fatores, seja por uma poluição de origem física, química e biológica, seja pela ação do homem, tanto domesticamente quanto em comércios e indústrias. Cada uma dessas poluições altera de alguma forma o corpo que o recebe gerando poluentes específicos (PEREIRA, 2004).

Duas das formas mais recorrentes de poluição hídrica são a pontual e a difusa (PEREIRA, 2004). A pontual ocorre quando os poluentes atingem lugares específicos do corpo receptor de forma controlada e pode-se observar um padrão. Como exemplo, temos as estações de esgoto, ou os rejeitos industriais. Já a difusa ocorre quando o poluente chega ao corpo receptor de forma aleatória podendo se espalhar sem nenhum tipo de padrão. Como, por exemplo, em casos de acidentes onde ocorre vazamento de óleo no mar (PEREIRA, 2004).

Em se tratando da contaminação causada por derivados de petróleo, pode-se dizer que é uma das mais nocivas ao meio ambiente. Quando ocorrem vazamentos ou derramamentos de combustíveis em regiões costeiras, além de se causar poluição no mar prejudicando a vida marinha, as populações ribeirinhas que dependem dessa forma de subsistência acabam por perder sua fonte de renda (COSTA, 2015).

Alguns dos casos mais graves de derramamento de petróleo no mundo são os de Argo Merchant (17000 m³) e Amoco Cadiz (622000 m³) acontecidos no Mar do Norte, Exxon Valdez no Alasca (40000 m³) ou o derramamento acontecido na Baía de Guanabara (1000 m³) (SZEWCZYK, 2006). Cada derrame causa um impacto específico dependendo das condições em que ele ocorre.

A Figura 1 ilustra a diminuição do número de casos de derramamento de óleo ao longo dos anos ao redor do mundo. Isso se deve à maior preocupação com as questões ambientais e o maior rigor jurídico empregado às empresas responsáveis por esses casos.

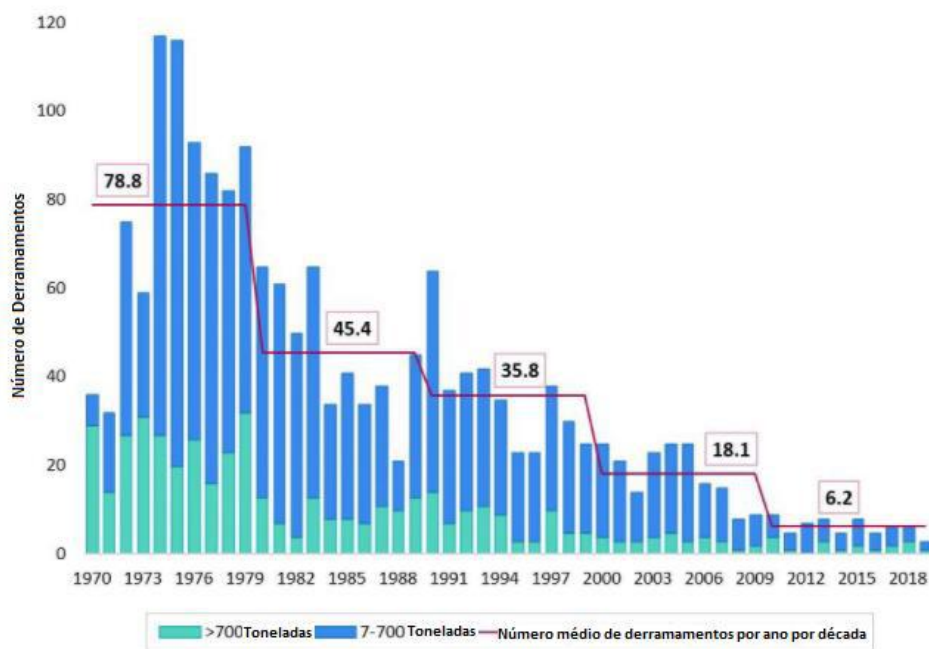


Figura 1 - Histórico de Acidentes com petróleo. Fonte: ITOPF,2019

Além dos acidentes com petróleo terem reduzido ao longo das décadas houve também, uma menor incidência de casos de derramamento de grandes quantidades de combustível, em relação aos casos com quantidades menores, como pode ser observado na Figura 2.

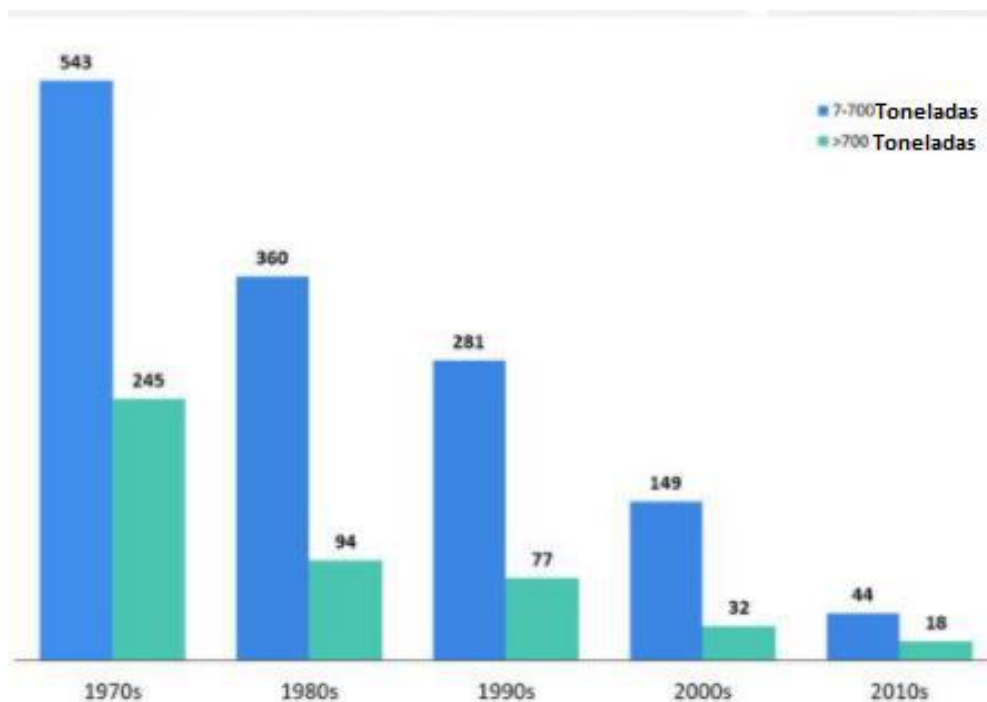


Figura 2 - Comparação entre acidentes de larga e pequena escala. Fonte: ITOPF, 2019

Como dito anteriormente, nos últimos anos a atenção às questões ambientais tem crescido e com isso as regulamentações e legislações sobre o tema também. No Brasil, as questões ambientais ganharam destaque em 1981, com a entrada em vigor da Lei 6.938, que instituiu a Política Nacional de Meio Ambiente. E por intermédio dessa lei foi criado o SISNAMA (Sistema Nacional de Meio Ambiente), que estabeleceu a hierarquia e a função dos órgãos ambientais no país. Dentre os quais, destaca-se, por exemplo, o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) e o IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos recursos naturais renováveis) (SECRON, 2010).

Criado em 1989 o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) é uma autarquia federal, vinculada ao Ministério do Meio Ambiente (MMA). Algumas das atribuições desse órgão são (IBAMA, 2019):

- Exercer o poder de polícia ambiental;
- Executar ações das políticas nacionais de meio ambiente, referentes às atribuições federais, relativas ao licenciamento ambiental, ao controle da qualidade ambiental, à autorização de uso dos recursos naturais e à fiscalização, monitoramento e controle ambiental, observadas as diretrizes emanadas do Ministério do Meio Ambiente;
- Executar as ações supletivas de competência da União, de conformidade com a legislação ambiental vigente.

Desta forma, uma gama de ações complexas tem sido posta em prática para a conservação dos recursos hídricos e do solo, como tais podemos citar a preservação da cobertura vegetal, o controle da poluição causada pelo lançamento de esgotos sanitários e industriais, o controle da poluição causada pela percolação de lixo urbano e industrial aos aquíferos subterrâneos, e o controle das substâncias potencialmente contaminantes como agrotóxicos e componentes similares (PEREIRA, 2003).

Neste contexto, as medidas de contenção e remediação de solos e águas contaminadas por combustíveis são de extrema relevância para a conservação de tais recursos. Mantendo além da qualidade de vida dos organismos que ali residem, o sustento da população que necessita desses recursos para sua subsistência.

Capítulo II - Objetivos

II.1 - Objetivos Gerais

Esse trabalho tem por objetivo avaliar quais as técnicas melhor se adequam na descontaminação de solos e águas pela poluição causada por combustíveis fósseis.

II.2 - Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Identificar as principais técnicas de remediação de solos e corpos hídricos impactados por derramamento de combustíveis fósseis ;
- Apontar vantagens e desvantagens das técnicas de remediação;
- Classificar as técnicas em relação aos parâmetros tempo, custo e eficiência de tratamento;

Capítulo III - Revisão Bibliográfica

III.1 Áreas Impactadas

Quando analisamos a contaminação dos solos por combustíveis é sabido que esse contaminante pode se dispersar de diversas formas a depender de fatores como, o quanto de poluente foi despejado, as propriedades do contaminante, a característica do solo, a presença de estruturas subterrâneas originadas pelo homem, bem como a profundidade do lençol freático (OLIVEIRA; LOUREIRO, 1998). Uma vez presentes no solo, os combustíveis de origem fóssil podem impactar a região de diversas formas como, por exemplo, por penetração até o lençol freático; Formando uma camada horizontal sobrenadante; Ficando retido nos poros do solo contaminando a longo prazo; Contaminando aquíferos por componentes que são diluídos na fase aquosa do solo; Bem como, podendo gerar biodegradação dos componentes orgânicos por reações físico-químicas e biológicas (OLIVEIRA; LOUREIRO, 1998).

No caso dos recursos hídricos, ocorre algo semelhante, sendo os efeitos da poluição dependentes de fatores como, concentração do poluente, característica do corpo hídrico entre outros fatores. Além disso, a resolução 357 do CONAMA classificou os sistemas hídricos em 13 classes distintas para determinar os limites de poluentes em cada situação (CONAMA, 2005). Este enquadramento serve como parâmetro para a fiscalização e o gerenciamento de tais recursos. Já as fontes de poluição para os corpos aquáticos podem ser do tipo pontual ou difusa, cada tipo de fonte vai gerar impactos que podem ser quantificados por meio de parâmetros físicos, químicos e biológicos da qualidade da água (PEREIRA, 2004).

III.2 Principais Contaminantes

Entre os poluentes mais recorrentes temos as matérias orgânicas, como hidrocarbonetos, compostos fenólicos e aromáticos e as matérias inorgânicas, como metais pesados, componentes nitrogenados e fosfatados e outras cargas tóxicas de origem química (MOTTA, 1996)

Para uma remediação eficiente do corpo receptor que encontra-se contaminado é necessário conhecer as características do contaminante ali presente. Em se tratando dos derivados de petróleo podemos dizer que esses são compostos majoritariamente formados por hidrocarbonetos, visto que elementos como nitrogênio, enxofre e oxigênio são retirados quase que totalmente nos derivados mais leves durante o processo de refinamento (FINOTTI; LUNA CAICEDO, 2001). Dentre esses contaminantes podemos citar a gasolina, o óleo diesel, o querosene, o grupo de hidrocarbonetos compostos por benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX) e o petróleo cru propriamente dito.

III.2.1 Petróleo

O petróleo é conhecido pelo seu aspecto físico, sendo um óleo preto muito viscoso. Ele é um hidrocarboneto produzido pela natureza, sua geração vem de milhões de anos por meio da decomposição do material orgânico depositado no fundo de antigos mares e lagos. Analisando sua composição química pode-se perceber uma grande complexidade, encontrando combinações de hidrocarbonetos (como benzeno, tolueno e xileno), carbono, nitrogênio e outras substâncias (LINS et al., 2020).

O petróleo é uma matriz energética que ao ser tratado (refino do petróleo) pode dar origem a diversos outros combustíveis como o diesel, gasolina, o gás liquefeito do petróleo (GLP), querosene, entre outros. Sendo esse refino um processo que atenda a todas as normas vigentes, principalmente as de segurança e meio ambiente (ANP, 2020).

Sobre a sua composição, pode-se dizer que é uma mistura composta de gases, líquidos e sólidos. Pode apresentar coloração variando entre verde, marrom e preto, a depender das características do local onde for extraído (ANP, 2020). É formado majoritariamente por hidrocarbonetos, cerca de 90%, sendo o restante composto por contaminantes, como compostos contendo enxofre, íons metálicos (níquel e vanádio), oxigênio e nitrogênio (ANP, 2020).

Em relação a sua classificação, a mais usual seria a definida pelos tipos de hidrocarbonetos de sua composição, podendo variar entre petróleo parafínico,

petróleo naftênico e petróleo aromático. Podendo também ser classificado quanto às suas propriedades físicas, como a densidade, sendo expresso pela escala arbitrária criada pelo American Petroleum Institute, o grau API (ANP, 2020).

A remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo é complicada por se tratar de poluentes hidrofóbicos, ou seja, pouco solúveis em água, tendendo assim a ficarem fortemente retidos na matriz do solo (CASTRO, 2020).

Uma das principais causas da poluição de mares por petróleo é o derramamento do mesmo decorrente de acidentes. Uma vez despejado em alto mar, o óleo interage com o meio podendo sofrer alterações físicas, químicas e biológicas (INEA, 2018). Desta forma, o combustível terá seu comportamento influenciado por alguns fatores como, a quantidade de óleo derramado, as propriedades do óleo, as condições climáticas e oceanográficas. Nas primeiras horas do óleo em contato com a água pode-se observar processos como, espalhamento, evaporação, dispersão, emulsão com a água e dissolução. Posteriormente, o óleo ainda pode sofrer processos como a oxidação e sedimentação (INEA, 2018). Tais processos estão representados no esquema da Figura 3.

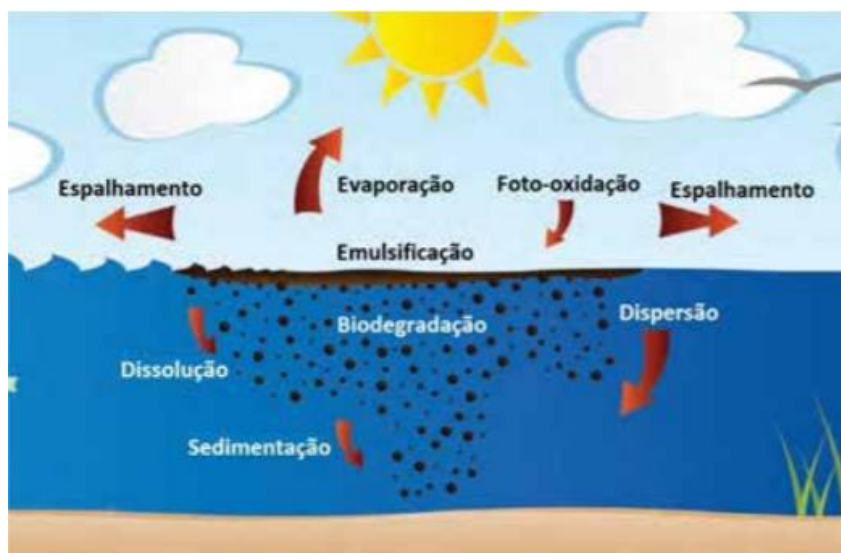


Figura 3 - Processos que ocorrem com o petróleo quando derramado em alto mar. Fonte: INEA, 2018.

O espalhamento consiste na expansão do óleo em relação ao local onde se iniciou a contaminação. É o primeiro processo a acontecer e dependendo da viscosidade e da quantidade derramada pode ocorrer em poucas horas (INEA, 2018). Uma vez

espalhado, com o aumento da área superficial do óleo devido ao seu espalhamento, ocorre o processo de evaporação. O processo de evaporação depende de fatores como a volatilidade do óleo derramado, bem como a temperatura ambiente e a intensidade dos ventos. Quanto mais leve o óleo derramado, mais rápida será sua evaporação (INEA, 2018).

Já a dispersão, é um processo relacionado à viscosidade do óleo e aos movimentos da maré. Quanto mais turbulenta for a movimentação das ondas, maior a chance do óleo ser fragmentado em diversas partículas, que podem ficar em suspensão ou retornar à superfície, formando uma fina camada de óleo (INEA, 2018). Quando uma grande quantidade de água, cerca de 60% a 85% se adere ao óleo tem-se o processo denominado emulsão. Uma vez em emulsão o óleo torna-se mais viscoso e tende a se estabilizar no ambiente, sendo mais difícil sua remoção (INEA, 2018).

A dissolução, apesar de ocorrer, é um processo que não influencia muito na retirada do óleo do ambiente aquático. Isto porque as frações mais leves, geralmente, evaporam antes de serem dissolvidas, enquanto as frações mais pesadas são pouco solúveis em água (INEA, 2018). A sedimentação é um processo de deposição do óleo no fundo do mar. Ele ocorre de forma lenta podendo levar milhares de anos (INEA, 2018). Esse processo acontece devido à diferença de densidade do óleo e da água. As partículas de óleo podem sedimentar quando interagem com o material particulado em suspensão, ou também por meio de excreção fecal de zooplânctons que se alimentam de pequenas gotas do óleo (INEA, 2018). Além disso, o óleo pode contaminar o solo, em regiões costeiras, quando misturados em sedimentos.

A oxidação é o único processo capaz de modificar a composição química do óleo, isto porque afeta diretamente os componentes que estão presentes no óleo. O processo de oxidação pode ocorrer pela radiação do sol na água (foto-oxidação), ou por meio de biodegradação (INEA, 2018). Enquanto na foto-oxidação temos hidrocarbonetos presentes no óleo reagindo com o oxigênio presente na água, na biodegradação, microrganismos irão degradar grupos específicos de hidrocarbonetos. Um processo que pode levar milhares de anos (INEA, 2018).

III.2.2 Gasolina

A gasolina é um combustível formado por hidrocarbonetos possuindo até 12 carbonos em sua estrutura, podendo estar tanto em estrutura linear quanto em compostos aromáticos. Quando esse tipo de contaminante entra em contato com o solo pode tanto ser rapidamente volatilizado, quando possuir uma cadeia com até 05 carbonos, quanto ser adsorvido na matéria orgânica quando em cadeias de até 12 carbonos (OLIVEIRA; LOUREIRO, 1998).

A gasolina é o combustível mais vendido no Brasil, sendo utilizada em veículos e equipamentos do ciclo Otto, ou seja, motores de pistão com ignição por centelha, assim como outros combustíveis como o etanol combustível (ANP,2020).

Nos casos em que a cadeia da gasolina é mais pesada ela pode infiltrar no solo podendo atingir as águas subterrâneas. A Figura 4 ilustra esse tipo de situação. Por não ser miscível em água, esse contaminante acaba formando uma fase acima do lençol freático onde parte dos componentes da gasolina se solubiliza, elevando os valores de alguns parâmetros da água a níveis não permitidos. Alguns desses compostos são os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) que são carcinogênicos e tóxicos. Enquanto os compostos tóxicos têm valores de limite de tolerância, os carcinogênicos são potencialmente perigosos em qualquer concentração (FINOTTI; LUNA CAICEDO, 2001).

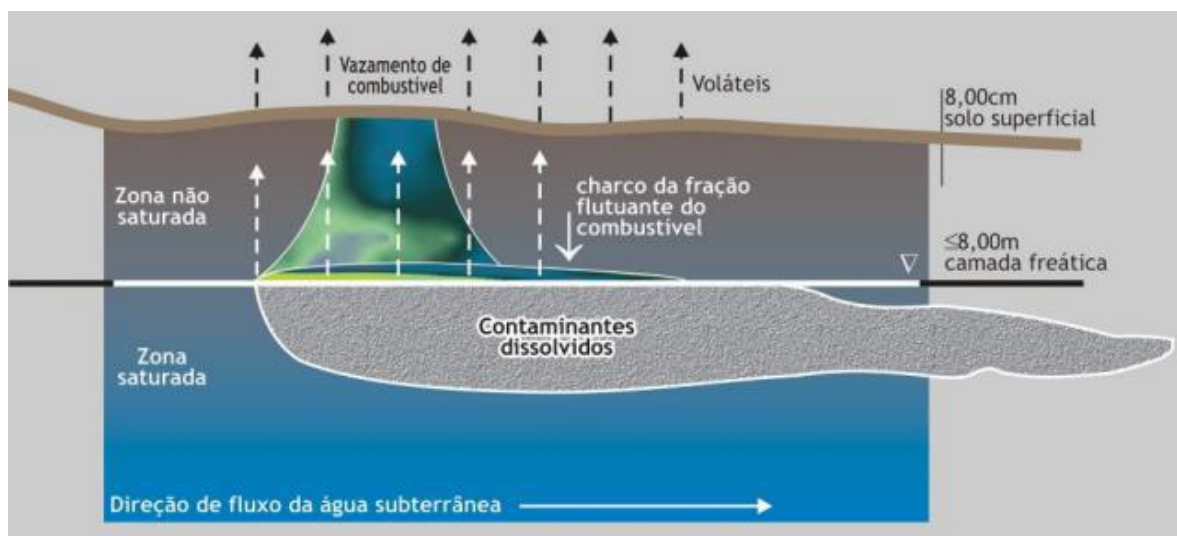


Figura 4 – Contaminação do lençol freático por combustível. Fonte: Campos, [s.d.].

Os principais pontos de contaminação do solo por gasolina, são os postos de combustíveis, nas áreas urbanas. Devido a vazamentos de alguma parte do sistema de armazenamento subterrâneo ou, em muitos casos, ocasionado pelo derramamento de combustíveis no momento do abastecimento (FALCÃO et al., 2016).

Devido ao seu potencial contaminante a Agência Nacional do Petróleo (ANP), juntamente com os órgãos ambientais, já atua em medidas para minimizar os riscos de contaminação da gasolina, como, por exemplo, o controle do teor de enxofre, cujo valor máximo foi reduzido nos últimos 18 anos em, aproximadamente 96,7%, na gasolina C (ANP, 2020). Atualmente, este limite é de 50 mg/kg (ANP,2020). Além desse parâmetro, pode-se destacar também a redução dos limites máximos de hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e benzeno, além da avaliação do teor de fósforo e silício. Essas determinações atendem à fase L-6 do Proconve, estabelecida pela Resolução Conama nº 415/2009, que impôs limites mais restritos para os níveis de emissões de motores ciclo Otto a partir do início de 2014 (ANP, 2020).

III.2.3 Óleo Diesel

O óleo diesel é outro combustível derivado do petróleo. Formado também por hidrocarbonetos, pode ter em sua cadeia de 8 a 16 carbonos, além de nitrogênio, enxofre e oxigênio em menor proporção. Pode ser empregado principalmente em motores a ciclo diesel, além de transportes ferroviários, aquaviários e para a geração de energia elétrica (ANP, 2020). Comercialmente ele pode ser vendido como Diesel A, quando encontrado na forma pura, e como Diesel B, quando misturado ao biodiesel. Por ser mais pesado que a gasolina, o diesel é menos volátil, tem menor mobilidade e é menos solúvel em água. Apesar disso, ele possui uma viscosidade na faixa de 2,0 a 4,5 mm²/s, o que confere grande facilidade em se infiltrar no solo, por exemplo (ANP, 2020). Por essas características, quando ocorre contaminação do solo por óleo diesel, apesar do tempo de percolação ser maior que na gasolina, ainda assim é capaz de contaminar uma grande área em pouco tempo. Além disso, até chegar ao lençol freático, o contaminante vai deixando um rastro de saturação residual. Ao entrar em contato com a água também forma uma pluma criando uma camada acima da água,

tendo em sua composição muitos componentes classificados como carcinogênicos em potencial (FINOTTI; LUNA CAICEDO, 2001).

III.2.4 Querosene de Aviação

O Querosene de Aviação (QAV) é fabricado através do fracionamento de petróleo por meio de destilação à pressão atmosférica, saindo na faixa de 150°C a 300°C (TERAMOTO, 2015). O QAV utilizado em todo o mundo costuma não ter uma grande variação de suas propriedades físico-químicas devido a este combustível ter a necessidade de se enquadrar aos padrões internacionais.

Em relação a sua composição, o QAV possui, em sua maioria, hidrocarbonetos com 9 a 16 átomos de carbono, na faixa dos alcanos (FREIRE, 2014). A proporção de seus diferentes compostos depende do processo de refino e do tipo de petróleo (TERAMOTO, 2015).

Assim como a gasolina e o diesel, o QAV ao entrar em contato com o corpo receptor, por ser um combustível líquido de fase não aquosa leve, infiltra-se pelos poros do solo até atingir o lençol freático. Uma vez em contato com as águas subterrâneas forma uma pluma que contamina o solo e as águas em alguns casos, por anos.

III.3 Técnicas de Remediação

Existe uma série de tratamentos para áreas contaminadas por combustíveis de origem fóssil, seja a contaminação do solo ou de corpos hídricos. A seguir, serão apresentadas algumas dessas técnicas que visam a recuperação desses corpos receptores em sua totalidade ou quase. Cada técnica tem sua especificidade, podendo distinguir no modo de tratamento, sendo físico, químico ou biológico. Na forma de tratamento, sendo “in-situ” ou “ex-situ” e podendo ser utilizado em solos ou corpos hídricos.

III.3.1 Técnicas para remediação de solos

III.3.1.1 Dessorção Térmica

O processo de dessorção térmica consiste em aquecer o solo contaminado causando a volatilização da água e dos contaminantes orgânicos que são levados para um sistema de tratamento de gás (SANTOS, 2015) .

Sendo assim esse tipo de tratamento é feito em duas etapas, sendo a primeira, a separação física dos contaminantes, em sua maioria compostos mais voláteis, e posteriormente o tratamento desses contaminantes. (LEITE; SHINZATO; FREITAS, 2020).

Para tal separação é utilizado um dessorvedor, este pode ter uma série de conformações. Sendo, um forno rotativo, câmaras de destilação ou até mesmo brocas helicoidais aquecidas internamente (LEITE; SHINZATO; FREITAS, 2020). Uma vez aquecidos, os compostos voláteis são separados e levados pelo gás de arraste, que tem por finalidade evitar a combustão dos contaminantes, vaporizá-los e retirá-los do sistema. O gás que sai do sistema passa por um tratamento para que se remova as partículas e, em seguida, pode ser queimado, coletado em filtros de carvão ativado ou recuperados por condensação. (LEITE; SHINZATO; FREITAS, 2020). A Figura 5 ilustra o processo de dessorção térmica para recuperação de um solo contaminado.

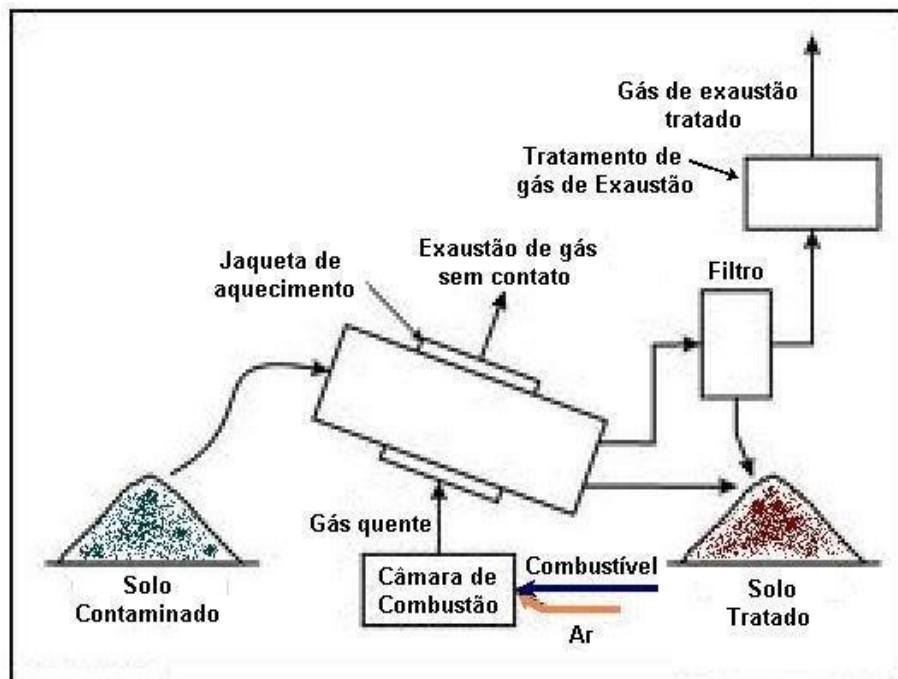


Figura 5 - Esquema de um processo de dessorção térmica. Fonte: Scientia, [s.d.].

Este tipo de técnica pode ser utilizada tanto em faixas de temperatura de 150 °C a 300 °C , quando os contaminantes possuem baixo ponto de ebulição, quanto em faixas mais elevadas entre 300 e 650 °C (LEITE; SHINZATO; FREITAS, 2020).

III.3.1.2 Extração de Vapores

A técnica de extração de vapor do solo é realizada com injeção de vácuo, permitindo a retirada de contaminantes voláteis e semivoláteis. O vácuo é aplicado na matriz do solo com a intenção de retirar os contaminantes por meio de um fluxo de ar (SANTOS, 2015).

Para tal, é feita a perfuração de um ou mais poços de extração no solo contaminado. Este tipo de técnica só pode ser feita na “zona não saturada” do solo. A zona não saturada corresponde à fração superficial do material geológico localizada entre a superfície do solo e o topo do lençol freático, sendo caracterizada por ter fases líquidas e gasosas ocupando seus poros em diferentes proporções no espaço e no tempo, e onde as forças gravitacionais, capilares e adsorptivas do meio poroso são fundamentais na circulação de água (BERTOLO, 2001). Desta forma podemos dizer que nesta

região, temos o preenchimento por gases e pela água dos espaços entre as partículas. Estes espaços são preenchidos basicamente por ar atmosférico e vapor de água, e por água (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). A Figura 6 ilustra o processo de extração de vapores na remediação de uma região contaminada.

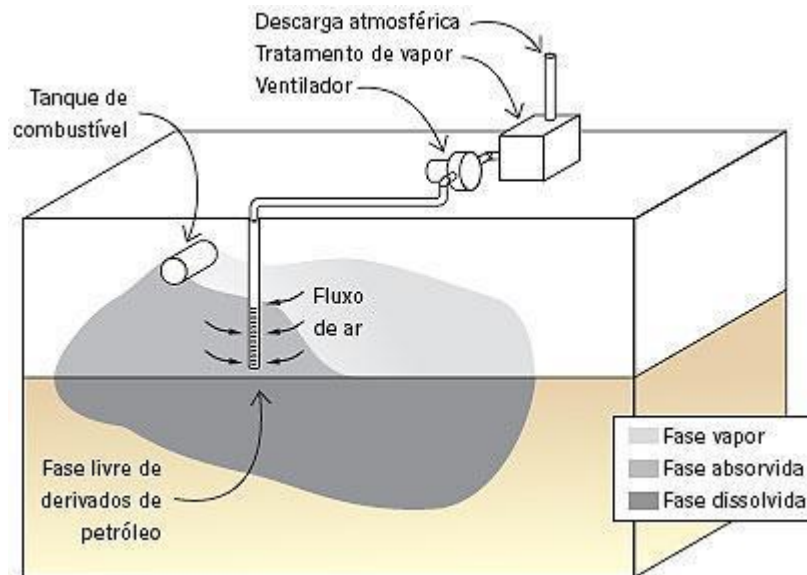


Figura 6 - Esquema da técnica de extração de vapores. Fonte: Quiza, 2010.

O vácuo é gerado pelos equipamentos conectados aos poços e ocorre a aspiração dos vapores do solo até a superfície para posterior tratamento, de modo a não deixar que esses vapores contaminem a atmosfera (CASTRO, 2020).

III.3.1.3 Incineração

A técnica de incineração tem por objetivo queimar o solo contaminado para que ocorra a combustão do contaminante. Esta técnica se diferencia da dessorção térmica por, justamente, queimar toda a matriz sólida, e não apenas os fluidos contaminantes.

Este método consiste em aplicar altas temperaturas por volta de 1000°C (PAIXÃO, 2019). A temperatura é capaz de destruir através da combustão a maioria dos contaminantes orgânicos. (PAIXÃO, 2019)

III.3.1.4 Oxidação Química

A técnica de oxidação química tem por objetivo fazer uso de compostos químicos que uma vez inseridos nos solos contaminados, proporcionam a oxidação desse contaminante. Desta forma degrada-se mais rapidamente os compostos de interesse amenizando a contaminação do corpo receptor. Geralmente essa técnica é utilizada diretamente na área contaminada, onde a concentração do poluente é maior (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

No geral, os contaminantes orgânicos, ao sofrerem reação são convertidos em dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos. Os principais agentes de oxidação mais usualmente aplicados são peróxido de hidrogênio, ozônio e permanganato. Sendo capazes de rapidamente e de forma completa destruir produtos químicos orgânicos tóxicos (SANTOS, 2015).

Um exemplo desse tipo de tratamento é o processo Fenton que consiste na geração de radicais hidroxila, a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos (PERALTA-ZAMORA; DOS SANTOS; COSTA, 2016). A utilização dessas reações Fenton para remediação de solos iniciou-se em 1990, quando Watts e colaboradores observaram a degradação de pentaclorofenol com o uso de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos. A partir disto, os processos Fenton vêm sendo constantemente empregados para a remediação de solos contaminados com diversos poluentes, principalmente hidrocarbonetos derivados de petróleo (PERALTA-ZAMORA; DOS SANTOS; COSTA, 2016).

Na remediação dos solos, a eficácia do processo Fenton depende principalmente da concentração dos reagentes ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e H_2O_2). A concentração dos reagentes é de suma importância, visto que a dosagem de peróxido de hidrogênio pode ser correlacionada com a eficiência global de degradação, enquanto que a concentração de ferro determina fatores cinéticos do processo. Contudo, o uso em demasia de ambos os reagentes pode vir a comprometer a degradação dos contaminantes, uma vez que H_2O_2 e Fe^{2+} podem atuar como sequestrantes de radical $\text{OH}\cdot$, prejudicando a eficácia do processo (PERALTA-ZAMORA; DOS SANTOS; COSTA, 2016).

Na Figura 7, é apresentado o esquema de atuação do processo Fenton em um solo contaminado.

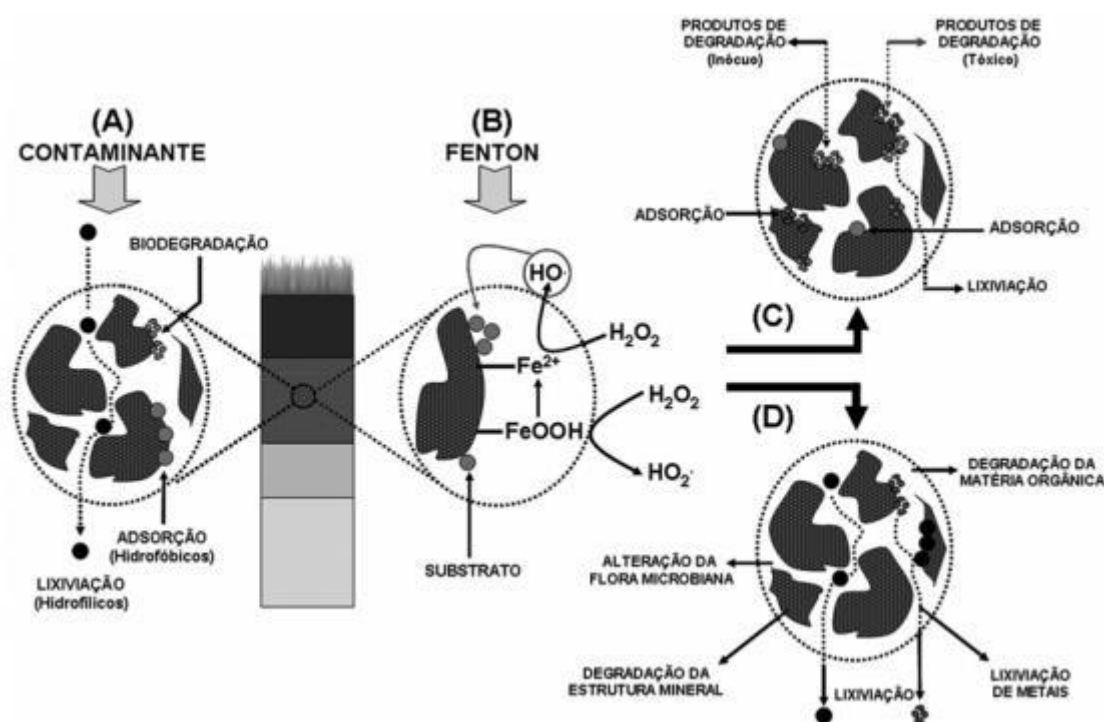


Figura 7 - Processo Fenton de Oxidação Química. Fonte: Peralta-Zamora; Dos Santos; Costa, 2016.

III.3.1.5 Extração Química

Esta técnica de remediação por processo químico é considerada “ex-situ”, e tem como objetivo retirar os contaminantes do solo por meio de lavagens do solo com extratores diversos, como soluções aquosas de ácidos minerais para extração de espécies inorgânicas e solventes orgânicos para extração de hidrocarbonetos de petróleo (SANTOS, 2015).

A remoção de poluentes por esta técnica depende do tipo de extração e das propriedades do solo (pH, umidade, conteúdo de matéria orgânica). As extrações envolvendo dióxido de carbono podem ser realizadas a baixas temperaturas e não requerem alta carga energética, favorecendo a manutenção das características do solo, como estruturas e nutrientes (BALDISSARELLI et al., 2019).

Sobre os processos de extração podemos citar a extração via Soxhlet (para escalas de bancada), ultrassom, refluxo com KOH e destilação a vapor, além de técnicas que utilizam extração por fluido supercrítico, extração líquida pressurizada, entre outras (COTTA; REZENDE; LANDGRAF, 2009). A extração por Soxhlet é o método mais utilizado para a extração de compostos orgânicos semi-voláteis e não voláteis de matrizes sólidas. Esse tipo de extração, apesar de ter uma eficiência elevada, tem um tempo longo de extração, com aproximadamente 16 h ou mais, ainda necessitando de grande quantidade de solvente e com risco de degradar compostos termicamente sensíveis (COTTA; REZENDE; LANDGRAF, 2009).

Uma alternativa a essa extração é a extração com fluido supercrítico (EFS). Um fluido supercrítico é definido como um fluido que está acima do seu ponto crítico, ou seja, acima da temperatura e da pressão crítica. Nessa situação particular, propriedades como densidade e a viscosidade do fluido são intermediárias entre um gás e um líquido (SILVA, 2014).

Desta forma, uma das propriedades mais importantes de um fluido supercrítico é a sua capacidade de dissolver moléculas não-voláteis de alta massa molar. Por exemplo, o dióxido de carbono supercrítico dissolve n-alcenos com 5 a 30 átomos de carbono. Além disso, a alta difusibilidade do fluido supercrítico garante extrações rápidas (PINTO; PINTO; JARDIM, 2006).

A Figura 8 ilustra um sistema de extração por fluido supercrítico, onde o solo contaminado é colocado em um recipiente cilíndrico com bases porosas, que em seguida é colocado na câmara de extração. Então o processo ocorre na temperatura e pressão ideais para o composto a ser extraído e circula-se o gás supercrítico pelo material, na câmara de extração, até dissolver completamente o contaminante desejado. Após esse processo a solução é posta em um separador, onde a pressão está abaixo do ponto crítico. Desta forma, o gás carbônico vai perdendo seu poder de solvatação, precipitando o soluto a ser coletado (MAUL; WASICKY; BACCHI, 1997).

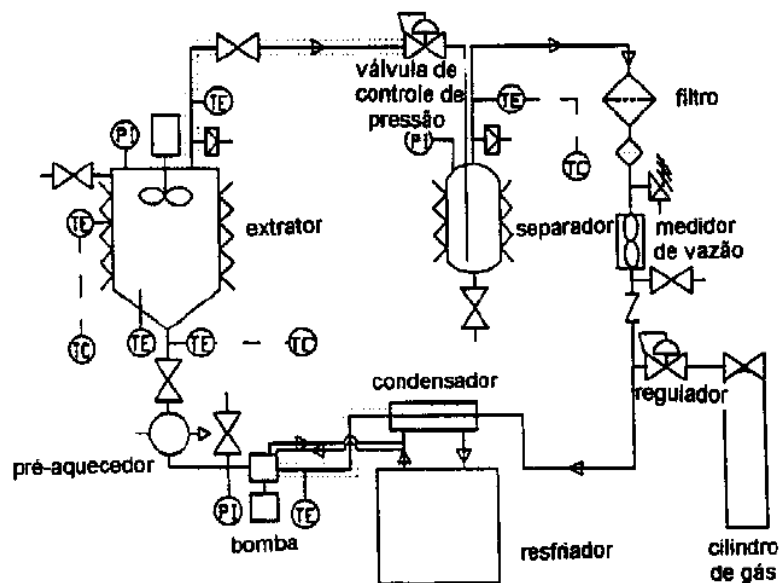


Figura 8 - Fluxograma de uma Extração por Fluido Supercrítico. Fonte: Maul *et al*, 1997

III.3.1.6 Biorremediação

A biorremediação consiste em uma série de técnicas que realizam tratamento do solo contaminado, geralmente por depósitos de resíduos sólidos e hidrocarbonetos de petróleo, incluindo os HAP (Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares) e os BTEX, por meio de microrganismos, como fungos e bactérias (MEYER, 2011). Estes se utilizam dos carbonos presentes nos poluentes orgânicos como produção de energia (MEYER, 2011).

A técnica de biorremediação pode ser utilizada tanto no local onde ocorreu a contaminação quanto fora do local, retirando a parte contaminada do solo e levando para uma estação de tratamento, por exemplo (RIBEIRO, 2013). No tratamento, podem ser aplicados nutrientes, umidade, calor, entre outras variáveis, em condições aeróbias ou anaeróbias, para favorecer a eficiência da biorremediação e o aumento da dessorção dos contaminantes no subsolo (RIBEIRO, 2013).

Em 1989, após o grave acidente ambiental ocorrido no Alasca envolvendo o navio Exxon Valdez, a biorremediação foi utilizada para tratar mais de 100 km da costa afetada. Para tal, fez-se o uso de fertilizantes que estimularam o surgimento de

microrganismos nativos capazes de degradar os hidrocarbonetos contaminantes (TAVARES, 2013).

III.3.1.7 Atenuação Natural

Uma variante da biorremediação é a atenuação natural, também chamada de biorremediação passiva ou biorremediação intrínseca, isto se deve ao fato dela utilizar apenas processos naturais como, biodegradação, volatilização, diluição e sorção, para reverter a poluição do solo (JACQUES et al., 2007).

Esse tipo de técnica para remediação do solo passou a ganhar destaque a partir da década de 1990, por apresentar uma solução teoricamente simples e de baixo custo. A eficácia da atenuação natural monitorada ao redor do mundo, pode ser comprovada pelo crescente volume de trabalhos sobre essa técnica na última década (TERAMOTO, 2015).

Pelo processo de biorremediação intrínseca de um poluente orgânico do solo ocorrer sem o acréscimo de nutrientes ou adequação de qualquer condição ambiental, esta técnica ocorre de modo contínuo durante o processo de adaptação natural da microbiota nativa do solo impactado. Esses microrganismos começam, então, a fazer uso do composto orgânico do poluente como fonte de carbono, levando assim a uma redução da sua concentração ao longo do tempo (BAPTISTA; RIZZO, 2004).

Dentre tais processos, apenas a biodegradação, que é facilitada por microrganismos, destrói fisicamente os contaminantes de interesse. Os outros processos mencionados envolvem, simplesmente, a remoção dos contaminantes de um local para outro ou a retenção do contaminante, no caso do processo de sorção (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

III.3.1.8 Bioaugmentação

Outra técnica de remediação por via biológica para descontaminação de solos é a bioaugmentação. Apesar de não ser tão utilizada quanto as outras técnicas de

biorremediação, ela ganhou espaço com altos volumes de pesquisa e base literária (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

A técnica consiste em adicionar, no solo contaminado, uma linhagem que pode ser isolada ou um consórcio de microrganismos que causem a degradação do contaminante. O inóculo a ser utilizado pode tanto ser nativo da região (autóctone) quanto de outro ambiente (alóctones) (MEYER, 2011).

Esses microrganismos, na maior parte das vezes, conseguem degradar compostos tóxicos presentes no contaminante ao longo do tempo, participando de interações na sucessão ecológica (MEYER, 2011).

Utiliza-se a bioaugmentação em solos, quando se deseja uma biodegradação acelerada do composto poluente, visto que ocorre a redução do período de adaptação que normalmente antecede o processo de degradação pelos microrganismos autóctones (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

III.3.1.9 Bioestimulação

O tratamento por bioestimulação é bem semelhante ao de atenuação natural, sendo a diferença entre eles a adição de macronutrientes como nitrogênio (N) e fósforo (P), no solo contaminado. Desta forma consegue-se otimizar as relações entre C:N:P, por exemplo. Com isso, a população microbiana tende a crescer, conseqüentemente, aumentando as taxas de degradação do contaminante orgânico (MEYER, 2011).

Por isso, essa técnica também é denominada atenuação natural acelerada (ANA). A ideia principal da ANA é acelerar a atenuação natural, instigando, especialmente, o desenvolvimento dos microrganismos autóctones. Ou seja, aqueles microrganismos já presentes na microbiota do solo contaminado (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

III.3.1.10 Fitorremediação

A fitorremediação é uma técnica que vem ganhando espaço nos últimos anos e tem por finalidade a utilização de plantas para remediação de solos contaminados por metais pesados, compostos orgânicos e radionuclídeos (JACQUES et al., 2007). Esta técnica passou a ter uma pesquisa aprofundada quando se começou a observar que solos que possuíam área vegetal apresentavam taxas de degradação de compostos orgânicos mais elevados do que os solos não vegetados (JACQUES et al., 2007). Na prática da fitorremediação, costuma-se fazer uso das plantas hiperacumuladoras, que são plantas que possuem a habilidade de estocar amplas quantidades de metais pesados sem um uso visível em seu metabolismo (JACQUES et al., 2007).

A fitorremediação pode ser descrita em cinco mecanismos sendo eles (JACQUES et al., 2007):

- A rizofiltração, que consiste no tratamento da água em que os contaminantes são extraídos e armazenados no tecido vegetal;
- A fitoextração, onde os contaminantes são retirados do solo e retidos no tecido vegetal;
- A fitotransformação, que pode ser utilizada tanto no tratamento da água quanto do solo, e se fundamenta na degradação dos contaminantes por meio do metabolismo da planta;
- A fitoestimulação, baseada na indução da atividade dos microrganismos degradadores dos contaminantes pela rizosfera da planta;
- A fitoestabilização, no qual as plantas são usadas na intenção de diminuir a migração dos contaminantes no solo.

Na fitorremediação, os vegetais conseguem tratar o solo contaminado de modo direto ou indireto sendo na redução ou na remoção dos contaminantes.

Da forma direta, os componentes que causam a contaminação do solo são absorvidos e acumulados ou metabolizados nos tecidos vegetais, por meio da mineralização dos mesmos (TAVARES, 2013).

Pelo modo indireto, os vegetais retiram contaminantes das águas subterrâneas, e não do solo, propriamente dito. Desta forma, diminuindo a fonte de contaminação e podendo também favorecer o aumento da atividade microbiana, que degrada o contaminante (TAVARES, 2013).

III.3.1.11 Tratamento de Resíduos no Solo (“Landfarming”)

No Brasil, o “landfarming” foi introduzido pela Petrobras, em 1982, ano em que colocou em operação uma unidade na Refinaria Henrique Lage, na cidade de São José dos Campos - SP. A partir de então, a Petrobras iniciou a implantação de “landfarming” em outras refinarias (SILVA, 2009).

Neste tipo de técnica para biorremediação do solo, são necessárias grandes extensões de solo, onde o solo contaminado é espalhado em finas camadas e ocorre a estimulação da atividade microbiana aeróbica a fim de beneficiar a biodegradação dos contaminantes fixados (SANTOS, 2015).

Este estímulo acontece através do revolvimento do solo por operações de aração e gradagem (com objetivo de homogeneizar e aerar as camadas com diferentes concentrações de contaminantes), além da adição de corretivos, fertilizantes e, se necessário, de água por meio de irrigação, conforme ilustra a Figura 9. Desta forma, os microrganismos heterotróficos da camada superficial do solo, passam a degradar os contaminantes presentes no solo, transformando-os em substâncias inertes como material orgânico estabilizado, água e CO₂ (JACQUES et al., 2007).

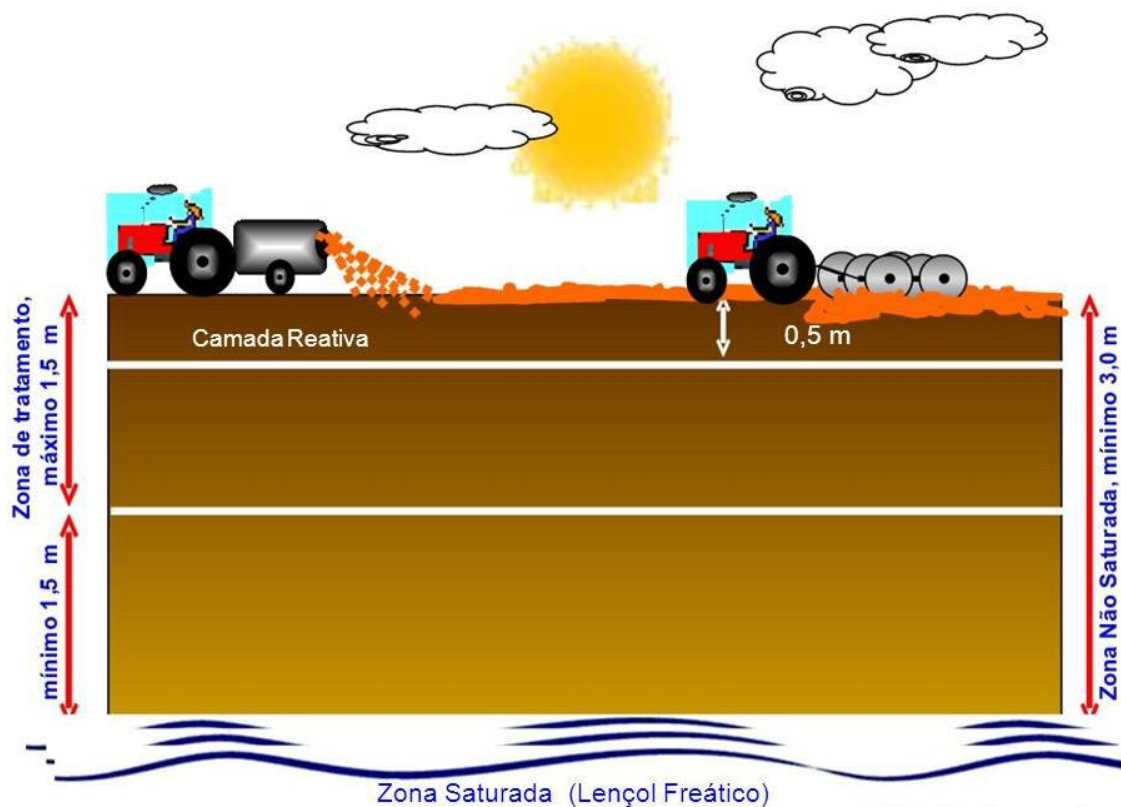


Figura 9 - Tratamento por “Landfarming”. Fonte: Slideplayer, 2021.

A diferença básica entre o “landfarming” e a bioestimulação, por exemplo, é que no “landfarming” a estimulação dos microrganismos presentes no solo ocorre por meio de técnicas físicas. Enquanto que na bioestimulação os microrganismos do solo são estimulados por adição de nutrientes.

Porém, essa técnica não é eficiente para retirar todos os contaminantes, especialmente os compostos mais recalcitrantes presentes nos combustíveis fósseis, como vários hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), que são tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (NAKATANI et al., 2008).

III.3.1.12 Biorreatores

Esta técnica é considerada “ex-situ”, visto que se exige a retirada e transporte do solo contaminado para um local adequado (MEYER, 2011). Consistindo, basicamente, de tanques fechados onde o solo contaminado é misturado com água, até resultar em suspensões com 10 a 40% de sólidos (JACQUES et al., 2007).

Esta mistura é mecanicamente aerada através de rotações. Por ser um sistema fechado, possibilita um melhor controle das condições bióticas e abióticas do meio, podendo-se fazer ajustes com adição de nutrientes, inóculos microbianos potencialmente degradadores, oxigênio e umidade adequadas (JACQUES et al., 2007).

Usualmente, é misturado ao solo lodo ativado para melhorar as taxas de degradação, sendo uma técnica largamente empregada na descontaminação de solos com elevadas quantidades de contaminantes orgânicos (MEYER, 2011).

Desta forma, a escolha da característica do biorreator e da técnica de biorremediação associada, como bioestímulo, bioaumento, incorporação de material estruturante, dosagem de biosurfactantes, entre outras, devem ser feitas levando-se em consideração as características do solo a ser recuperado, a natureza do contaminante, a composição da mistura a ser tratada, os microrganismos envolvidos, o grau de importância da aeração, o nível de necessidade de agitação, dentre outros (RIZZO, 2008).

III.3.1.13 Compostagem

A compostagem é uma técnica "ex-situ" que costuma ser empregada no tratamento do solo contaminado com compostos orgânicos. Por ser caracterizada pelo empilhamento do solo, esta técnica também é conhecida como biopilha. O objetivo da técnica é provocar a estimulação da atividade microbiana (aeróbia) por meio de uma aeração eficaz. Fatores como umidade, calor, nutrientes, oxigênio e pH são monitorados para otimizar a proliferação de bactérias com habilidade para degradar os hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas de solo (SANTOS, 2015).

A nomenclatura biopilha passou a ser utilizada no início dos anos 90, quando solos contaminados por produtos orgânicos industriais começaram a ser misturados com materiais estruturantes e nutrientes, a fim de gerar a biodegradação desses contaminantes de maneira controlada (SEABRA, 2015).

A Figura 10 ilustra o uso de uma biopilha para remediação de solo contaminado. O solo escavado contaminado é colocado em pilhas ou células, cujo teor do contaminante presente é diminuído por biodegradação. Os parâmetros do processo podem ser controlados com o objetivo de otimizar e aumentar a eficiência da técnica. O oxigênio pode ser fornecido por meio mecânico, ao se revirar a pilha de solo, ou por meio de canos perfurados que sopram ar na base da pilha. Sua altura típica varia de 2 a 3 metros, largura entre 5 e 10 metros e comprimento máximo de 30 m, e a inclinação deve ter um ângulo inferior a 35°, dependendo da textura do solo (SEABRA, 2015). O tempo de tratamento é curto, de 3 a 6 meses, em condições otimizadas. O sistema de biopilha é de projeto e construção relativamente simples (SEABRA, 2015).



Figura 10 - Uso de Biopilhas para o tratamento de solo contaminado. Fonte: Seabra, 2015

III.3.2 Técnicas para remediação de corpos hídricos

III.3.2.1 Barreira de Contenção e “Skimmers”

São técnicas de separação física, utilizadas para conter os poluentes, geralmente petróleo ou derivados, de contaminar uma grande área do corpo receptor. Essa técnica não trata a área poluída, apenas bloqueia, concentra e direciona o poluente em potencial para locais menos vulneráveis ou mais favoráveis ao seu recolhimento (SZEWCZYK, 2006). Pode-se também ser usada para a proteção em locais de

preservação ambiental e áreas de interesse socioeconômico. Por não ser uma técnica de remediação, em grande parte dos casos essa técnica é utilizada juntamente com outra para a remoção do contaminante (SZEWCZYK, 2006).

Mesmo com uma grande variedade de barreiras, os elementos que a compõem são geralmente os mesmos, sendo eles (CRAIG et al., 2012):

- Flutuador, composto de material flutuante;
- Elemento de tensão longitudinal para aumentar a resistência da barreira às ações do vento;
- Onda e corrente, através de toda barreira para manter a barreira na posição vertical na água;
- Saia para prevenir ou diminuir a fuga de óleo por baixo da barreira;
- Borda livre, que tem a função de prevenir ou reduzir a fuga de óleo por cima da barreira.

Os “skimmers” são equipamentos de sucção que flutuam e retiram o óleo da superfície da água. Eles são utilizados, geralmente, junto com as barreiras de contenção. Durante o seu uso, é importante que se esteja disponível instalações de armazenamento temporário para o óleo retirado, fáceis de controlar e descarregar, uma vez que estes podem ser usados repetidamente (SZEWCZYK, 2006). A Figura 11 ilustra o uso da barreira de contenção e do “skimmers” para impedir o espalhamento do óleo em mar aberto.tE



Figura 11 - Barreiras de contenção e skimmers em uso. Fonte: Lopes, 2007.

III.3.2.2 Queima "in-situ"

Queima "in-situ" é o nome dado ao tratamento do contaminante no mar por meio de queima, realizada no local ou próximo ao local da contaminação. Esta é uma técnica química que transforma o óleo contaminado em outros produtos menos agressivos ao ambiente. Semelhante a técnica de incineração, porém, esta é utilizada em ambientes hídricos. A técnica consiste em queimar o contaminante, no geral combustíveis, fazendo com que a queima seja sustentada pela injeção contínua de ar (CRAIG et al., 2012). Como sabemos a reação de combustão é ocasionada pelo triângulo do fogo onde temos a ignição, e o comburente (oxigênio) se combinando com o combustível (óleo) liberando calor e formando produtos como água e dióxido de carbono para uma reação completa. Neste caso, a composição de óleo afeta a quantidade de energia liberada (CRAIG et al., 2012). A Figura 12 ilustra o uso da técnica da queima "in-situ".



Figura 12 - Queima "in-situ" sendo utilizada para combater derramamento de petróleo. Fonte: Elastec, [s.d.]

A Figura 12 deixa evidente que o uso da técnica da queima "in situ" é extremamente perigoso, tendo que se ter um cuidado tanto para colocá-la em prática, como também com o seu pós-tratamento.

III.3.2.3 Dispersante Químico

O tratamento via dispersantes químicos tem por objetivo gerar uma emulsão junto ao contaminante, nesse caso o petróleo, por meio de produtos químicos de origem orgânica. Esta emulsão, por reduzir a razão volume/superfície entre o contaminante e a água, ajuda o contaminante a ser biodegradado no ambiente, minimizando sua contaminação. Geralmente, esse agente dispersante é composto por surfactantes e por solventes que auxiliam sua difusão no óleo (SZEWCZYK, 2006). Esta técnica, na maior parte das vezes, é empregada em casos de derramamento de óleo. Contudo, ela só pode ser utilizada se não causar um prejuízo ambiental maior quando comparada à um derrame sem tratamento algum, ou se outra técnica adicional à contenção não for eficiente (SZEWCZYK, 2006).

Assim sendo, em situações em que o uso do dispersante seja apropriado, considerando-se o estado do acidente ambiental originado, o uso do mesmo deve ser realizado nas primeiras horas do ocorrido (SZEWCZYK, 2006). Assim que aplicado sobre uma mancha, as gotículas de óleo no meio são envolvidas pelas substâncias surfactantes, mantendo a dispersão estável, o que favorece a rápida diluição pelo

movimento da água. O dispersante reduz a tensão superficial entre a água e o óleo, ocasionando formação de gotículas menores, que tendem tanto a se movimentar na coluna d'água, como a ficar em suspensão na superfície, acelerando o processo natural de degradação e de dispersão (SZEWCZYK, 2006).

Capítulo IV - Metodologia

O trabalho foi realizado por meio de um levantamento qualitativo das possíveis técnicas para a remediação de solos e corpos hídricos contaminados por combustíveis derivados do petróleo.

Para tal, foi feito um levantamento bibliográfico de diversas publicações referente ao tema nos últimos 25 anos. O levantamento foi realizado por meio de bases de pesquisa como ScienceDirect, SciELO, Scopus e Research Gate.

Desta forma, com o acervo levantado, pode-se destacar pontos positivos e negativos de dezesseis técnicas de remediação que, posteriormente, foram classificadas em três parâmetros distintos: Tempo, custo e eficiência. Com tais parâmetros podendo variar em “curto”, “médio” e “longo” para o tempo e “baixo”, “médio” e “alto” para custo e eficiência.

Assim, pode-se visualizar quais técnicas se destacavam em cada parâmetro, a fim de se avaliar técnicas com potenciais chances de serem empregadas.

Capítulo V - Resultados e Discussão

Devido à natureza do impacto, pode-se escolher a técnica que melhor se adequa ao mesmo. Foi analisado neste trabalho dois meios distintos, solos e corpos hídricos. Cada tipo de área tem suas características físicas, químicas e biológicas e o contaminante inserido em cada uma das regiões irá se comportar de acordo com o meio.

A respeito dos contaminantes, apesar de todos serem provenientes da mesma matriz (derivados de petróleo) e serem de origem orgânica, cada contaminante tem sua característica, variando parâmetros como composição, viscosidade, volatilidade, pH, entre outros. Dessa forma, a interação do poluente com o meio impactado será única e o estudo da área contaminada deve ser feito para definir a melhor técnica a ser utilizada.

Após conhecer algumas das técnicas utilizadas para a remediação de solos e águas contaminadas por combustíveis fósseis é necessário definir pontos positivos e negativos de cada uma delas, de modo a entender quais técnicas têm alta eficiência para o objetivo proposto.

V.1 Técnicas de Remediação de solos

V.1.1 Dessorção Térmica

A respeito dos pontos favoráveis em se usar a dessorção térmica, pode-se citar uma menor duração de tratamento, bem como uma elevada eficiência, chegando a ser maior que 99 %, independente da concentração de contaminantes (SANTOS, 2015). Contudo, caso o local tratado esteja muito úmido e com elevado teor de argila e lodo a eficiência da técnica pode não ser tão elevada (SANTOS, 2015).

Em seus estudos, Liu et al. (2019) utilizaram a técnica de dessorção térmica para tratar solo contaminado com bifenilas policloradas (PCBs). Os testes foram conduzidos em escala de laboratório, aquecendo 1 kg de solo em um forno rotativo por 30 min em temperaturas na faixa de 300 a 600 °C, com nitrogênio como gás de

arraste. Os resultados mostraram uma eficiência maior na remoção de PCBs a partir de 300 °C, com valores de remoção entre 90 e 95% sob temperatura de 600 °C.

Também em estudos de escala laboratorial, Falciglia; Giustra; Vaglisindi (2011) observaram que o tratamento tem menor eficiência em situações como solos com texturas mais finas. Contudo, para o tratamento de solos mais arenosos e siltosos contaminados por óleo diesel, temperaturas menores, como por exemplo 175°C e remediações em tempo reduzido, como por exemplo, 18 min, foram satisfatórias. Para solos argilosos, uma temperatura acima de 250 °C fez-se necessária.

Além disso, as propriedades do solo a ser tratado também influenciam diretamente na eficiência dessa técnica e sua utilização. O teor de sólidos presente no solo por exemplo deve ser acima de 30%, visto que a umidade diminui a taxa de vaporização dos poluentes e eleva o custo de utilização da técnica (LEITE; SHINZATO; FREITAS, 2020). Outro problema seria a presença de materiais finos ou fragmentos de rocha, como argila, que acabam por dificultar o processamento do meio e ajudar na formação de poeira (LEITE; SHINZATO; FREITAS, 2020).

V.1.2 Extração de Vapor

A respeito da técnica de extração de vapor, como pontos positivos estão a fácil instalação dos equipamentos, bem como a minimização das perturbações no local a ser tratado, o reduzido tempo de duração da remediação, variando de seis meses a dois anos e a alta eficiência na retirada de contaminantes dissolvidos e na fase livre quando utilizada na configuração de extração multifásica. Outra vantagem é que essa técnica pode ser combinada com outras técnicas de remediação para elevar a eficiência do tratamento (CASTRO, 2020).

Alguns dos pontos negativos que podem ser destacados são a baixa eficiência dessa técnica em solos com pouca condutividade hidráulica, em solos estratificados e com elevada umidade. Além disso, o sistema de extração de vapores não consegue remover metais, óleos pesados, bifenilos policlorados ou dioxinas segundo dados da Federation Remediation Technologies Roundtable (FRTR, [s.d.]).

Em relação aos custos envolvendo um sistema de extração de vapor, pode ser observado que ele oscila dependendo do local a ser tratado, do tamanho da área a ser remediada, do tipo de contaminação envolvido, bem como a sua extensão e das características hidrogeológicas do terreno (CASTRO, 2020). Esses pontos são de suma importância pois influenciam na quantidade de número de poços, na capacidade necessária para os equipamentos, no nível de vácuo requerido para extração dos vapores e no tempo disponível para diminuir a presença dos contaminantes a níveis seguros. Outro ponto negativo é o aumento do custo devido à necessidade de tratar os efluentes gasosos gerados no processo. Da mesma forma, a água que costuma ser retirada no decorrer do tratamento deve ser tratada antes de ser descartada, contribuindo no encarecimento da técnica (CASTRO, 2020).

V.1.3 Incineração

Em relação à técnica de incineração pode ser destacado como vantagens o tempo curto do tratamento bem como uma alta eficiência, podendo chegar até a 100% (PAIXÃO, 2019).

Por outro lado, para se fazer um tratamento adequado utilizando essa técnica é necessário custos elevados, o que, certas vezes, acaba por inviabilizar o seu uso. Isso depende do volume da área a ser tratada e do tipo de composto a ser eliminado, como por exemplo, a liberação de gases tóxicos liberados durante a queima, onde os mesmos devem ser tratados a fim de não se gerar uma outra poluição que seria a poluição atmosférica (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

V.1.4 Oxidação Química

A respeito da técnica de oxidação química destaca-se como pontos positivos a boa eficiência na destruição de compostos orgânicos tanto aromáticos quanto alifáticos, e sua alta velocidade de reação, conseguindo destruir 90% dos contaminantes nos primeiros minutos, segundo dados da “Federation Remediation Technologies Roundtable” (FRTR, [s.d.]).

Entretanto, como pontos negativos pode ser citado a resistência à oxidação de alguns compostos, como cetonas, tetracloreto de carbono, tricloroetano, entre outros (CASTRO; FARIA, 2001). E a necessidade de algumas medidas preventivas em casos onde há elevadas quantidades de oxidantes utilizados, devido ao perigo que oferecem à saúde (SANTOS, 2015).

Pereira, Marques e Pérez, (2009) em seus estudos, realizaram testes em escala de bancada tratando solo contaminado por óleo diesel com o processo Fenton, que utiliza uma reação de oxirredução por meio do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) conseguiram uma remoção de 82% do contaminante após 72h de tratamento, evidenciando a rapidez da técnica.

V.1.5 Extração Química

Uma vantagem que pode ser citada sobre a técnica de extração química são os bons resultados na remoção de diversos contaminantes, dentre eles, compostos orgânicos voláteis, halogenados, resíduos petrolíferos e metais (SANTOS, 2015). Algumas desvantagens são o custo muito elevado e uma menor eficiência no tratamento de solos com alto teor de argila e umidade (SANTOS, 2015).

Além disso, a extração química de vários compostos orgânicos usando CO₂ como fluido de extração foi analisada por Bielská, Šmídová e Hofman, (2013). Os testes foram realizados em três tipos de solos naturais e artificiais. Após 56 dias de testes, observou-se a diminuição na eficiência da extração devido à formação de fração recalcitrante no solo. A eficiência também foi reduzida quando o nível de matéria orgânica total e demais propriedades do solo nas amostras analisadas foi maior.

V.1.6 Biorremediação

Uma das vantagens do tratamento por biorremediação é sua pegada ecologicamente correta, visto que são processos que não agredem o meio ambiente. Além disso, em comparação com tratamentos químicos e a incineração, pode ser considerada uma

técnica mais barata (MIRANDA, 2008). Por outro lado, este tratamento torna-se ineficiente caso haja no solo em questão, substratos facilmente degradados, pois os mesmos serão consumidos preferencialmente em relação aos poluentes do solo (MIRANDA, 2008).

Outro ponto negativo que pode ser levantado para uma baixa efetividade da técnica são as condições do solo a ser tratado. É preciso que se disponibilize as condições ideais para que os microrganismos possam continuar vivos. Um dos quesitos de extrema importância é a umidade do solo, visto que o teor de água contido no solo está inversamente ligado à quantidade de oxigênio utilizada pelos microrganismos aeróbicos, principais personagens em se tratando da degradação do solo (JACQUES et al., 2007).

Em relação à forma de tratar o solo contaminado, esta pode ser feita de duas formas, retirando o solo poluído para tratamento em outro lugar (“ex-situ”). Nesse caso, por necessitar de escavação e remoção do solo, pode-se ter um aumento significativo do custo da remediação (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). Outro modo é tratar direto no local (“in-situ”), o que na maioria dos casos torna o tratamento mais interessante e economicamente viável, em comparação a outras técnicas. Além disso, a remediação diretamente no local costuma gerar menores impactos ambientais provenientes do tratamento da região contaminada (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

V.1.7 Atenuação Natural

Um ponto favorável da remediação via atenuação natural é que mesmo sem que se adicione nutrientes no solo contaminado, ou mesmo que haja uma condição ambiental inadequada, ainda assim, a redução da fração contaminada do solo pode acontecer de maneira satisfatória e ininterrupta. Isso ocorre, principalmente, pela adaptação natural da microbiota nativa que está presente no solo poluído. Desta forma, tais microrganismos passam a usufruir dos compostos poluentes presentes no solo como fonte de carbono (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Por outro lado, devido a essas características, esse tipo de tratamento é considerado muito lento e demorado em comparação a outras técnicas. Além do que, na maior parte dos casos, é necessária a utilização de outras técnicas de tratamento em conjunto (JACQUES et al., 2007). Outro ponto negativo é a necessidade de se monitorar o local contaminado por um longo período de tempo, por motivos de segurança (JACQUES et al., 2007).

V.1.8 Bioaugmentação

Por fazer uso da adição de microrganismos, essa técnica tem a vantagem de ter um tempo reduzido de tratamento. Isto ocorre, pois, o tempo de adaptação do microrganismo no solo é menor, acelerando assim o processo de biodegradação dos contaminantes.

Apesar disso, podemos notar que a aplicação dessa técnica, no Brasil, é algo recente, visto que, até junho de 2007 era proibida a utilização deste tratamento em quaisquer condições e localizações (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). Em comparação com outras técnicas ainda há um maior rigor para a aplicação desse tratamento. Como a inserção de um consórcio de microrganismo no meio pode gerar um desequilíbrio da biota nativa, é preciso uma liberação do órgão ambiental fiscalizador da região onde ocorreu a contaminação. Necessitando deixar evidente quais tipos de microrganismos serão empregados, e onde os mesmos serão precisamente colocados (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Outro ponto negativo do tratamento é sua eficácia após um tempo prolongado de uso. Em seu estudo, Hosokawa et al., (2009) indicaram que, após certo tempo de incubação nos solos contaminados, o inóculo é reduzido em tamanho populacional, passando a apresentar resultados semelhantes a outras técnicas como a atenuação natural e a bioestimulação. Uma das teorias aponta a predação por protozoários como o principal motivo para a falha da atividade do inóculo (MEYER, 2011).

V.1.9 Bioestimulação

A bioestimulação quando empregada de maneira apropriada consegue acelerar o processo natural e encurtar o tempo de biorremediação do local podendo oferecer custos menores em relação às demais técnicas de biorremediação.

Porém em seu estudo, Jacques (2005) ao adicionar doses crescentes de nitrogênio, enxofre, fósforo, e ferro a um solo arenoso com fertilidade natural baixíssima e contaminado com 500 mg/kg de antraceno, não conseguiu observar acréscimos da mineralização deste contaminante, ocorrendo, até mesmo, a diminuição da mineralização quando adicionados ao solo doses de nitrogênio superiores a 50 kg/ha. Estes resultados revelam que para a utilização da bioestimulação é necessária uma prévia e criteriosa avaliação, no intuito de definir os nutrientes e as doses que devem ser adicionados ao solo.

A utilização desses nutrientes na forma inorgânica tem sido alvo de investigação em diversos estudos (HOREL; MORTAZAVI; SOBECKY, 2015), contudo, a aplicação desses nutrientes podem gerar efeitos negativos como a lixiviação do solo, sua contaminação, bem como a das águas subterrâneas e superficiais, quando utilizadas em elevadas concentrações diretamente no ambiente. Uma alternativa promissora, apesar de ser ainda algo pouco pesquisado, é a utilização de nutrientes orgânicos. Pois os mesmo, além de proporcionarem a adição de nutrientes como Nitrogênio e Fósforo como meio de estimular a degradação microbiana de contaminantes, também conseguem favorecer uma dinâmica diferente no solo, capaz de estimular a microbiota sem poluir o ambiente (DELLA-FLORA et al., 2020).

V.1.10 Fitorremediação

Por ser uma técnica de remediação que se utiliza, basicamente, de plantas, a fitorremediação tem como principal vantagem o baixo custo, podendo, ainda, ser aproveitada em grandes áreas contaminadas.

Em seus estudos, Bernardino et al. (2018) evidenciaram diversas espécies de plantas hiperacumuladoras que possuem a característica de armazenar grandes quantidades

de alguns metais. Como a *Celosia argentea* que chega a armazenar 20.228 mg/kg de manganês, a *Alyssum markgrafii* que retém até 19.100 mg/kg de níquel e a *Plantago orbignyana* que armazena 11.560 mg/kg de zinco.

Contudo, algumas desvantagens são a possibilidade de contaminação da cadeia alimentar devido à ingestão, por parte dos animais, das plantas fitorremediadoras (SANTOS, 2015).

A necessidade do tratamento da biomassa vegetal quando acontece a fitoextração de contaminantes tóxicos não metabolizáveis ou metabolizados a compostos tóxicos. E a possibilidade da morte das plantas devido a concentrações excessivas do contaminante no solo (SANTOS, 2015).

V.1.11 Tratamento de Resíduos no Solo (“Landfarming”)

A técnica de “landfarming” pode ser considerada uma técnica, de certa forma, barata. Apesar de ter que apresentar um sistema de pré-tratamento de compostos voláteis, com o objetivo de atenuar a poluição atmosférica (MEYER, 2011).

Algumas desvantagens desta técnica são a possibilidade de ter sua eficiência diminuída devido a condições ambientais adversas. Ademais, seu uso “in-situ” é limitado aos casos de contaminação superficial do solo, quando a contaminação é mais profunda, faz-se necessária a remoção e o tratamento “ex-situ” (JACQUES et al., 2007).

Outro empecilho deste método é a geração de resíduos sólidos (poeiras) e líquidos (percolados), que precisam ser coletados e tratados (SANTOS, 2015).

V.1.12 Biorreatores

Uma vantagem desta técnica são as elevadas taxas e extensão da biodegradação dos poluentes, ocasionados, como dito anteriormente, pelo controle dos fatores bióticos e abióticos no interior do biorreator. Resultando na abreviação do tratamento

do solo (JACQUES et al., 2007). Em contrapartida, as desvantagens desta técnica encontram-se na limitação da quantidade de solo tratado, em virtude do tamanho dos biorreatores, e a necessidade, em certas situações, do pré-tratamento do solo para a retirada de compostos tóxicos aos microrganismos (como metais pesados) e para a diminuição do tamanho dos agregados do solo. Além disso, outra desvantagem é o alto custo de remediação do solo, em relação à alta tecnologia empregada nos biorreatores (JACQUES et al., 2007).

Desta maneira, o uso dessa técnica limita-se às situações na qual o solo está poluído com grandes concentrações do contaminante e requer uma biorremediação em curto período de tempo.

Saponaro et al., (2002) ao utilizar um biorreator, onde adicionou somente nutrientes inorgânicos à suspensão formada por 10% de solo contaminado e 90% de água, evidenciou após 34 dias de operação com aeração constante, uma redução de 75% na concentração de contaminantes aromáticos no solo. Sendo que grande parte dessa redução ocorreu nos primeiros 10 dias de experimento, provando que o uso de biorreatores é uma técnica eficiente em curto prazo.

V.1.13 Compostagem

Como vantagem desta técnica pode ser citado um maior controle dos parâmetros físicos, químicos e biológicos do solo contaminado e, por consequência, o alcance de cinéticas de reação mais velozes e uma degradação mais rápida do contaminante em comparação ao processo de atenuação natural (SEABRA, 2015).

Uma desvantagem do método está na necessidade de retirada do solo contaminado. Desta forma, por mais que se possa sanar os focos de contaminação, essa prática deve ser feita com prudência, visto que pode-se causar o agravamento do risco de contaminação humana, seja por inalação de vapores ou pela exposição a materiais particulados contaminados, devido à transferência do passivo de um compartimento ambiental para outro (durante a escavação, o armazenamento, o transporte e a redistribuição dos solos contaminados) (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

O experimento conduzido por Ahtiainen et al. (2002), evidenciou a eficiência dessa técnica. O ensaio realizado em larga escala constatou a remoção de 10.960 mg/kg de uma complexa mistura de contaminantes aromáticos num solo de uma área de tratamento de madeira. No estudo, pilhas com 100m³ de solo foram revolvidas mecanicamente durante 5 meses, sendo de 96% a remoção de contaminantes aromáticos com 2 e 3 anéis, de 55% a remoção de aromáticos com 4 anéis e de 58% a remoção de aromáticos de 5 e 6 anéis.

V.2 Técnicas de Remediação em Corpos Hídricos

V.2.1 Barreiras de Contenção e “Skimmers”

Como visto, as técnicas de barreira de contenção e de “Skimmers” são utilizadas em conjunto. Esses tratamentos quando em consonância são considerados ideais para o tratamento de derramamentos de óleo em regiões costeiras, por exemplo. Mas, contudo, a eficiência do tratamento esbarra em questões como o inevitável espalhamento do óleo devido às ações do vento, ondas e correntes marítimas. Quando ocorrido em águas agitadas, um derramamento de grandes proporções de um contaminante de viscosidade relativamente baixa, pode se estender por muitos quilômetros em poucas horas (CRAIG et al., 2012).

Comparado à certa lentidão que esses sistemas de contenção possuem durante o recolhimento do óleo, por melhores que eles sejam, apenas uma quantidade pequena do óleo será recuperada, antes que ele possa se espalhar. Desta forma, podemos dizer que o uso dessa técnica nessas condições em mar aberto não possui eficiência maior do que 10 a 15% do óleo derramado (SZEWCZYK, 2006). O desafio em se usar as barreiras de contenção em alto mar está na capacidade de deslocar o contaminante para uma área específica, concentrando-o para posterior retirada com os “skimmers”.

Desta forma, o apoio logístico é de grande relevância, contando com o auxílio de unidades marítimas, aéreas e órgãos que monitoram as condições climáticas e marítimas. Assim sendo, deve-se ter atenção às condições climáticas para que não se coloque a equipe envolvida na operação em risco. Por conseguinte, a maior

eficiência no recolhimento do contaminante se dá sob condições climáticas favoráveis (SZEWCZYK, 2006).

V.2.2 Queima “in-situ”

Apesar da técnica da queima “in-situ” ser bastante difundida e utilizada há muitos anos em países como Estados Unidos, Inglaterra e Suécia, no Brasil ela só foi regularizada em 2017, ainda assim para uso com prévia autorização do IBAMA. (IBAMA, 2017). Além disso, existem alguns problemas em se usar esse tratamento, como o cuidado com a fonte de ignição, a formação de resíduos altamente tóxicos e a garantia da segurança no tratamento. Determinados critérios devem ser levados em conta antes de se iniciar a queima (CRAIG et al., 2012).

Dentre eles, podemos citar, o tipo de barreira a ser utilizada, que deve ser do tipo antifogo, a distância entre a mancha e a embarcação avariada deve ser segura, e deve-se observar a existência de populações próximas ao local onde ocorrerá a queima (CRAIG et al., 2012).

Outros fatores a serem destacados e levados em consideração são a toxicidade da fumaça produzida, o tipo de óleo derramado, os resíduos que podem vir a ser produzidos, as condições de tempo e do mar (SZEWCZYK, 2006).

Em grande parte dos casos, o resíduo produzido pela queima “in-situ” é altamente viscoso e de difícil remoção do mar e da costa. A grande preocupação com esse tipo de resíduo é a possibilidade dele afundar ocasionando danos às espécies de fundo do mar (bentos), sendo a remediação do local ainda mais complicada (CRAIG et al., 2012).

V.2.3 Dispersante Químico

A utilização dos dispersantes químicos consegue impedir a chegada do óleo em locais de maior importância ecológica e econômica, protegendo assim, recursos naturais e socioeconômicos significativos como os ecossistemas costeiros e marinhos. Estes

produtos, quando empregados de forma correta, podem auxiliar a transferência de uma quantidade elevada de óleo superficial para a coluna d'água, alcançando-se resultados com mais rapidez do que em outros métodos, como os de remoção mecânica (CRAIG et al., 2012). Porém, a eficácia do dispersante, entre outros fatores, está diretamente relacionada aos processos de intemperização do óleo no mar. Óleos intemperizados acabam tornando-se mais viscosos e, desta forma, podem também sofrer emulsificação, o que reduz a eficiência desses agentes químicos (SZEWCZYK, 2006).

A utilização dos agentes de dispersão está relacionada a basicamente quatro fatores: o tipo de óleo a ser tratado, as condições do tempo no momento da remediação, a dimensão e localização da mancha e o tipo de embarcações e aeronaves disponíveis para a aplicação dos dispersantes (CRAIG et al., 2012). Em óleos pesados, de baixa viscosidade e flutuantes os dispersantes têm baixa eficácia, nesses casos os dispersantes acabam por passar do óleo para a água antes que o solvente consiga penetrá-los. De modo semelhante, após a formação de emulsões viscosas, óleo e água, a eficiência dos dispersantes reduz consideravelmente, um dos motivos para que seu uso em óleos envelhecidos torne-se inapropriado (SZEWCZYK, 2006).

Além disso, a eficiência também pode ser prejudicada quando utilizados em óleos com ponto de fluidez próximo ou superior à temperatura ambiente. Fatores que favorecem os agentes dispersantes são a agitação marítima e a elevação da temperatura, que apesar de diminuir a viscosidade do óleo, pode diminuir a solubilidade de alguns componentes do dispersante na água, favorecendo assim que eles consigam se agregar melhor ao óleo (CRAIG et al., 2012).

V. 3 Análise das Técnicas

Após rever as vantagens e desvantagens de cada técnica pode-se fazer uma análise geral dos resultados, avaliando cada técnica em três principais parâmetros: Tempo de tratamento, custo e eficiência, conforme ilustrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Avaliação das Técnicas de Remediação

	Técnicas	Tipo	Área Impactada	Local do Tratamento	Tempo de Tratamento	Custo	Eficiência	Vantagens	Desvantagens
1	Dessorção Térmica	Física	Solo	"ex-situ"	Curto	Médio	Alta	Tempo e eficiência	Ineficaz em solos muito úmidos e finos
2	Extração de Vapor	Física	Solo	"in-situ"	Curto	Médio	Média	Praticidade e não perturbação do local	Não remove metais e óleos pesados
3	Incineração	Física	Solo	"ex-situ"	Curto	Alto	Alta	Tempo e eficiência	Possibilidade de contaminação atmosférica
4	Barreira de Contenção e "Skimmers"	Física	Água	"in-situ"	Longo	Médio	Baixa	Ideais para regiões costeiras	Baixa eficiência em mar aberto
5	Queima "in-situ"	Químico	Água	"in-situ"	Curto	Baixo	Média	Ação rápida e eficiente	Necessidade de uma "nata" do contaminante e geração de resíduos
6	Oxidação Química	Química	Solo	"in-situ"	Curto	Médio	Alta	Ação rápida e eficiente	Resistência na remoção de alguns compostos
7	Extração Química	Química	Solo	"ex-situ"	Médio	Alto	Média	Remove grande parte dos contaminantes orgânicos e inorgânicos	Ineficaz em solos úmidos e argilosos e alto custo
8	Dispersante Químico	Química	Água	"in-situ"	Médio	Médio	Média	Boa eficiência em mares agitados e em altas temperaturas	Ineficaz em óleos pouco viscosos e envelhecidos
9	Biorremediação	Biológica	Solo	"in-situ" / "ex-situ"	Curto	Médio	Média	Sustentabilidade e baixo custo	Solo precisa ter condições de manter os microorganismos vivos
10	Atenuação natural	Biológica	Solo	"in-situ"	Longo	Baixo	Média	Tratamento automático e contínuo	Uso de tratamentos conjuntos e lentidão na descontaminação
11	Bioaugmentação	Biológica	Solo	"in-situ"	Curto	Médio	Média	Tempo reduzido	Burocracia e perda de eficiência com o tempo

Continuação do Quadro 1 - Avaliação das Técnicas de Remediação

12	Bioestimulação	Biológica	Solo	"in-situ"	Curto	Baixo	Média	Acelera a remediação com baixo custo	Excesso de nutrientes pode gerar lixiviação
13	Fitorremediação	Biológica	Solo	"in-situ"	Médio	Baixo	Baixa	Baixo Custo e uso em grandes áreas	Pode gerar contaminação da cadeia alimentar e morte das plantas
14	"Landfarming"	Biológica	Solo	"ex-situ"	Longo	Baixo	Média	Baixo custo	Geração de resíduos sólidos e líquidos
15	Biorreatores	Biológica	Solo	"ex-situ"	Curto	Alto	Alta	Tempo e eficiência	Custo e limitação da quantidade tratada
16	Compostagem	Biológica	Solo	"ex-situ"	Médio	Baixo	Média	Controle dos parâmetros e tempo de tratamento	Deslocamento do solo contaminado gerando riscos de contaminação humana
Legenda: ■ - Bom ■ - Regular ■ - Ruim									

O Quadro 1 resume as técnicas discutidas neste trabalho, bem como seu tipo de tratamento, distinguindo entre tratamentos físicos, químicos e biológicos. Na coluna "área impactada" foi destacado onde a técnica pode ser utilizada. Enquanto na coluna local do tratamento, classificou-se os tratamentos em "in-situ", quando realizado no local, e "ex-situ", quando realizado em local diferente de origem. As próximas três colunas avaliam os parâmetros de interesse.

Os tratamentos de origem física, por serem técnicas de ação direta e que, na maior parte dos casos, trabalham para deslocar o contaminante do local de origem ou convertê-lo em outro produto mais fácil de ser tratado, são tratamentos com tempo reduzido. Sendo escolhidos quando a ação precisa ser executada emergencialmente.

Já os tratamentos de característica biológica, no geral, levam vantagem no custo da ação. Visto que, na maioria das vezes, são utilizados como insumos para o tratamento, recursos naturais disponíveis na maior parte dos casos na própria biota da área contaminada.

Os tratamentos químicos destacam-se em relação ao parâmetro de eficiência da remediação, pois são técnicas elaboradas justamente para a remoção total, ou quase total dos contaminantes. Essas técnicas conseguem atingir alta eficiências por fazerem uso de compostos químicos que atuam diretamente na degradação e remoção do contaminante de interesse.

Desta forma, cada tipo de técnica se destaca em determinado parâmetro, sendo as físicas com menor tempo de tratamento, as biológicas com menor custo e as químicas com melhor eficiência.

No geral, as técnicas de dessorção térmica (físico), oxidação química (químico) e bioestimulação (biológico) se destacaram nos tratamentos para solos contaminados, enquanto a técnica de queima "in-situ" (químico), destacou-se no tratamento para contaminações que impactam os corpos hídricos marítimos.

Capítulo VI - Conclusão

Após serem analisadas as diferentes técnicas que podem ser empregadas na descontaminação de áreas degradadas por poluentes derivados de petróleo, pode-se notar a singularidade de cada técnica e a otimização de sua eficiência dependendo das características da área impactada e do poluente presente.

Em relação ao tempo de tratamento, pode-se observar que os tratamentos físicos levam uma vantagem perante os demais, tendo praticamente todos eles tempo de tratamento curto de aplicação. Já em relação ao custo, os tratamentos biológicos levam vantagem, visto que os insumos necessários para tais tratamentos não são tão onerosos quanto os utilizados nos tratamentos físicos e químicos. Por fim, analisando a eficiência dos tratamentos, os tratamentos químicos tiveram uma melhor regularidade nesse quesito. Não apresentando nenhuma técnica com baixa eficiência.

Logo, a excelência no tratamento de um local poluído passa, primeiramente, por uma análise prévia do terreno e dos contaminantes presentes para que assim, possa ser indicado o tratamento mais adequado e que consiga trazer os melhores resultados em relação ao tempo de operação e custo do projeto.

Também é importante salientar que dependendo da gravidade da contaminação, mais de uma técnica pode ser utilizada, visto que combinadas, podem trazer um retorno mais eficiente para a remediação da área contaminada.

Uma vez selecionada as técnicas mais promissoras, uma proposta futura seria analisar experimentalmente essas técnicas em escala de bancada, a fim de se avaliar tais parâmetros na prática. Comprovando assim as qualidades de cada um dos tratamentos.

Referências Bibliográficas

AHTIAINEN, J.; VALO, R.; JÄRVINEN, M.; JOUTTI, A. Microbial toxicity tests and chemical analysis as monitoring parameters at composting of creosote-contaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 53, n. 2, p. 323–329, 2002. DOI: 10.1006/eesa.2002.2225.

ANDRADE, Juliano De Almeida; AUGUSTO, Fabio; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. Biorremediação De Solos Contaminados Por Petróleo E Seus Derivados. **Eclética Química Journal**, [S. l.], v. 35, n. 3, p. 17, 2010. DOI: 10.26850/1678-4618eqj.v35.3.2010.p17-43.

ARAÚJO, Ely De et al. CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR POLUENTES DERIVADOS DE PETRÓLEO EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS INTRODUÇÃO Com aumento do desenvolvimento industrial e tecnológico e o crescimento constante da população , o índice de passivos ambientais vem crescendo consideravelmente. [S. l.], p. 57–63, 2018.

BALDISSARELLI, D. P.; VARGAS, G. D. L. P.; KORF, E. P.; GALON, L.; KAUFMANN, C.; SANTOS, J. B. Remediation of soils contaminated by pesticides using physicochemical processes: A brief review. **Planta Daninha**, [S. l.], v. 37, p. 1–13, 2019. DOI: 10.1590/S0100-83582019370100054.

BAPTISTA, Paula Machado; RIZZO, Andréa C. de Lima. Acompanhamento do Processo de Atenuação Natural de Solo Contaminado por. **XIII Jornada de Iniciação Científica - CETEM**, [S. l.], p. 1–6, 2004.

BARBOSA, Eduardo Macedo; BARATA, Matha Macedo de Lima; HACON, Sandra de Souza. A saúde no licenciamento ambiental: Uma proposta metodológica para a avaliação dos impactos da indústria de petróleo e gás. **Ciencia e Saude Coletiva**, [S. l.], v. 17, n. 2, p. 299–310, 2012. DOI: 10.1590/S1413-81232012000200005.

BERNARDINO, Cassiano Augusto Rolim.; MAHLER, Claudio Fernando.; SILVA, Eduardo Ferreira da.; NOVO, Luís António Balreira. Fitotecnologias: situação atual e perspectivas futuras. **Acta Brasiliensis**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 63, 2018. DOI: 10.22571/2526-433877.

BERTOLO, Reginaldo Antonio. **HIDRODINÂMICA E HIDROGEOQUÍMICA DA ZONA NÃO SATURADA DO AQUÍFERO ADAMANTINA EM URÂNIA-SP**. 2001. Universidade de São Paulo, [S. l.], 2001.

BIELSKÁ, Lucie; ŠMÍDOVÁ, Klára; HOFMAN, Jakub. Supercritical fluid extraction of persistent organic pollutants from natural and artificial soils and comparison with bioaccumulation in earthworms. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 176, p. 48–54, 2013. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.01.005.

CASTRO, Isabela Oliveira. **Remediação Termal de Contaminação por Hidrocarbonetos e a Relação com as Propriedades do Solo**. 2020. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

COSTA, Maria Angélica Maciel. Da lama ao caos: um estuário chamado Baía de Guanabara. **Cadernos Metr6pole**, [S. l.], v. 17, n. 33, p. 15–39, 2015. DOI: 10.1590/2236-9996.2015-3301.

COTTA, Jussara Aparecida Oliveira; REZENDE, Maria Ol6mpia Oliveira; LANDGRAF, Maria Diva. Evaluation of solvent extraction by ultrasound by using high performance liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soils. **Quimica Nova**, [S. l.], v. 32, n. 8, p. 2026–2033, 2009. DOI: 10.1590/s0100-40422009000800009.

CRAIG, Alexandre Patrick de Le6o; SENA, Emerson; MAGALH6ES, Lucas; KRAUSE, Mauricio Canielas; NEVES, Paulo Roberto; SILVA, Michelle de Jesus. T6cnicas de limpeza de vazamentos de petroleo em alto mar. **Cadernos de Gradua76o - Ci6ncias Exatas e Tecnol6gicas**, [S. l.], v. 1, n. 15, p. 75–86, 2012.

DELLA-FLORA, Isabela Karina; DUPONT, Gabriele Kuhn; CLERICI, Naiara Jacinta; SERAFINI, Carolina Grings; HOFFMANN, J6nior Isa6ias; WELTER, Nicol6y; PORTA, Paula Gabriela Dalla; WEBER, Paula Fernandes. Uma Revis6o Das Tecnologias De Bioestimula76o Org6nica De Solos Contaminados Com Hidrocarbonetos De Petr6leo / a Review of Organic Biostimulation Technologies for Soils Contaminated With Oil Hydrocarbons. **Brazilian Journal of Development**, [S. l.], v. 6, n. 9, p. 72256–72269, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n9-610.

FALC6O, Ana Ta6sisa de Resende; ALMEIDA, Francisclainy Teles; OLIVEIRA, Roberta Ferreira De; BARROS, Rosana Gon7alves; VEIGA, Ros6ngela Mendanha Da; B6RBARA, Vin6ciu Fagundes. Quantifica76o De Contaminantes Nas 6guas Subterr6neas De Goi6nia-Go Advindos De Postos De Combust6veis. [S. l.], n. October, p. 237–244, 2016. DOI: 10.5151/engpro-eneeamb2016-adc-003-4937.

FALCIGLIA, P. P.; GIUSTRA, M. G.; VAGLIASINDI, F. G. A. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 185, n. 1, p. 392–400, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.046. Dispon6vel em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.046>.

FINOTTI, Alexandra R.; LUNA CAICEDO, Nelson O. Contamina76es Subterr6neas com Combust6veis Derivados de Petr6leo: Toxicidade e a Legisla76o Brasileira. **Revista Brasileira de Recustos H6dricos**, [S. l.], v. 6, n. Abr/Jun 2001, p. 29–46, 2001.

FREIRE, Alair Pereira. Universidade de Bras6lia - UnB Faculdade UnB Gama - FGA Engenharia de Energia BLENDS DE BIOQUEROSENE E QUEROSENE DE AVIA76O: CARACTERIZA76O T6RMICA E ESPECTROM6TRICA Autor: Alair Pereira Freire Orientadora: Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz Bras6lia, DF. [S. l.], p. 1–49, 2014.

HOREL, Agota; MORTAZAVI, Behzad; SOBECKY, Patricia A. Input of organic matter enhances degradation of weathered diesel fuel in sub-tropical sediments. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 533, p. 82–90, 2015. DOI:

10.1016/j.scitotenv.2015.06.102.
[http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.102.](http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.102)

Disponível

em:

HOSOKAWA, Reia; NAGAI, Motonori; MORIKAWA, Masaaki; OKUYAMA, Hidetoshi. Autochthonous bioaugmentation and its possible application to oil spills. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 25, n. 9, p. 1519–1528, 2009. DOI: 10.1007/s11274-009-0044-0.

INEA, (Instituto Estadual do Ambiente). Diagnóstico de acidentes ambientais no Estado do Rio de Janeiro 1983-2016: enfoque no vazamento de óleo na Baía de Guanabara. **Revista brasileira de malarilogia e doenças tropicais. Publicacoes avulsas**, [S. l.], v. 19, n. 4, p. 539–569, 2018.

JACQUES, Rodrigo Josemar Seminoti. **BIORREMEDIAÇÃO DE ANTRACENO, FENANTRENO E PIRENO EM UM ARGISSOLO**. 2005. Universidade Federal de Porto Alegre, [S. l.], 2005.

JACQUES, Rodrigo Josemar Seminoti; BENTO, Fátima Menezes; ANTONIOLLI, Zaida Inês; CAMARGO, Flávio Anastácio de Oliveira. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, [S. l.], v. 37, n. 4, p. 1192–1201, 2007. DOI: 10.1590/s0103-84782007000400049.

LEITE, Ellen Caroline Puglia; SHINZATO, Mirian Chieko; FREITAS, Juliana Gardenalli de. Principles and applications of thermal processes to the remediation of contaminated sites. **Revista do Instituto Geológico**, [S. l.], v. 41, n. 2, p. 33–55, 2020. DOI: 10.33958/revig.v41i2.683.

LINS, Eduardo Antonio Maia; LINS, Adriana da Silva Baltar; DA CUNHA, Luiz Vital Fernandes Cruz; DA COSTA FILHO, Luiz Oliveira; DO NASCIMENTO, Raphael Fonseca. Aplicação Da Matriz De Leopold Na Avaliação Dos Impactos Ambientais Gerados Pelo Derramamento De Petróleo Nas Praias Do Nordeste Brasileiro – Estudo De Caso No Município Do Cabo De Santo Agostinho / Pe. **3° ConReSol**, [S. l.], p. 1–7, 2020.

LIU, Jie; ZHANG, Hao; YAO, Zhitong; LI, Xiaodong; TANG, Junhong. Thermal desorption of PCBs contaminated soil with calcium hydroxide in a rotary kiln. **Chemosphere**, [S. l.], v. 220, p. 1041–1046, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.031. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.031.](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.031)

MAUL, Aldo Adolar.; WASICKY, Roberto.; BACCHI, Elfriede Marianne. EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, [S. l.], p. 185–200, 1997.

MESTRE, Plano. Complexo portuário do rio de janeiro e niterói. [S. l.], v. 1, 2019.

MEYER, Daniel Derrosis. Avaliação da Biodegradabilidade de misturas de diesel e de biodiesel (B0, B20 e B100) em solos com diferentes granulometrias. [S. l.], p. 161, 2011.

MIRANDA, Vando José Medeiros De. Degradação de naftaleno, fenantreno e benzo(a)pireno em solos e sedimentos de ambientes costeiros, oceânicos e antárticos. *[S. l.]*, p. 53, 2008.

MOTTA, Rs Da. Texto Para Discussão N° 403 Indicadores Ambientais No Brasil: Aspectos Ecológicos, De Eficiência E Distributivos. **Ipea**, *[S. l.]*, p. 101, 1996.

NAKATANI, André Shigueyoshi; SIQUEIRA, José Oswaldo; SOARES, Cláudio Roberto Fonsêca Sousa; LAMBAIS, Marcio Rodrigues. Comunidades microbianas, atividade enzimática e fungos micorrízicos em solo rizosférico de "Landfarming" de resíduos petroquímicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, *[S. l.]*, v. 32, n. 4, p. 1501–1512, 2008. DOI: 10.1590/s0100-06832008000400014.

OLIVEIRA, Leonardo Inácio De; LOUREIRO, Celso de Oliveira. X CONGRESSO BRASILEIRO DE BIOMEDICINA.pdf. *[S. l.]*, n. 061, p. 1–9, 1998.

PAIXÃO, Izaias Campos da. **Remediação eletrocínética integrada a Fenton para o tratamento de solo contaminado com petróleo: estudo em solo de baixa permeabilidade**. 2019. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, *[S. l.]*, 2019. Disponível em: http://scioteca.caf.com/bitstream/handle/123456789/1091/RED2017-Eng-8ene.pdf?sequence=12&isAllowed=y%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.regsciurbeco.2008.06.005%0Ahttps://www.researchgate.net/publication/305320484_SISTEM_PEMB ETUNGAN_TERPUSAT_STRATEGI_MELESTARI.

PERALTA-ZAMORA, Patrício; DOS SANTOS, Alecsandra; COSTA, Graziela da Silva. Remediação de solos contaminados por processos Fenton: uma revisão crítica. **Química Nova**, *[S. l.]*, v. 40, n. 3, p. 327–333, 2016. DOI: 10.21577/0100-4042.20160187.

PEREIRA, Carolina Acioli.; MARQUES, Mônica Regina da Costa.; PÉREZ, Daniel Vidal. AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE PROCESSOS PSEUDO-FENTON PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR DIESEL. **Química Nova**, *[S. l.]*, v. 32, n. 8, p. 2200–2202, 2009.

PEREIRA, R. S. Régis da Silva Pereira Instituto Federal Sul-Rio-Grandense (IFSUL) - Campus Pelotas. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, *[S. l.]*, v. 1, n. 1, p. 20–36, 2004.

PEREIRA, Sena. CONSERVAÇÃO DA ÁGUA E DO SOLO José de Sena Pereira Júnior. *[S. l.]*, 2003.

PINTO, Glaucia M. F.; PINTO, Jefferson F.; JARDIM, Isabel C. S. F. Extração com fluido supercrítico. **Revista Chemkeys**, *[S. l.]*, n. 4, p. 1–13, 2006. DOI: 10.20396/chemkeys.v0i4.9603.

RIBEIRO, M. Contaminação do solo por metais pesados. *[S. l.]*, p. 249, 2013.

RIZZO, Andréa Camardella de Lima. **Desenvolvimento de Biorreator Não Convencional para o Tratamento de Solos Contaminados por Petróleo**. 2008.

Universidade Federal do Rio de Janeiro, [S. l.], 2008. Disponível em: <http://tpqb.eq.ufrj.br/download/desenvolvimento-de-biorreator-nao-convencional.pdf>.

SANTOS, Alecsandra dos. **Tratamento de Solos com Diferentes Características Físico-Químicas por Processos Fenton**. 2015. Universidade Federal do Paraná, [S. l.], 2015.

SAPONARO, Sabrina; BONOMO, Luca; PETRUZZELLI, Gianniantonio; ROMELE, Laura; BARBAFIERI, Meri. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) slurry phase bioremediation of a manufacturing gas plant (MGP) site aged soil. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S. l.], v. 135, n. 1–4, p. 219–236, 2002. DOI: 10.1023/A:1014716502484.

SEABRA, Paulo Negrais Carneiro. **Aplicação de Biopilha na Biorremediação de Solos Argilosos Contaminados com Petróleo**. 2015. Universidade Federal do Rio de Janeiro, [S. l.], 2015.

SECRON, Marcelo Bernades. **S g p a**. [s.l: s.n.].

SILVA, Carla Mabel Medeiros e A. e; CHIANCA, Cibele Gouveia Costa; ANDRADE, Israel Martins De. A aplicação de processos químicos no tratamento de poluentes gerados pela extração e refino do petróleo. [S. l.], v. 3, p. 935–942, 2015. DOI: 10.5151/chenpro-5erq-eng6.

SILVA, Dannielle Jannaine Da. Remoção de bifenilas policloradas (pcb) contidas em material sólido contaminado empregando co 2 supercrítico: estudo experimental e modelagem termodinâmica. [S. l.], p. 205, 2014.

SILVA, Leonardo Jordão Da. **Processo de Landfarming para tratamento de Resíduos Oleosos**. 2009. Universidade Federal do Rio de Janeiro, [S. l.], 2009.

SZEWCZYK, Susana Beatrís Oliveira. Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar. **II Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica**, [S. l.], p. 19, 2006.

TAVARES, Sílvio Roberto De Lucena. Técnicas de Remediação. **Remediação De Solos E Águas Contaminadas Por Metais Pesados**, [S. l.], p. 61–89, 2013.

TERAMOTO, Elias Hideo. Estudo da efetividade da atenuação natural de compostos BTEX em área contaminada por querosene de aviação. [S. l.], p. 238, 2015.

2.2 - Plano de Reciclagem Agrícola. **SlidePlayer**. 2021. Disponível em: < <https://slideplayer.com.br/slide/1624615/> >. Acesso em 01 de Abr de 2021.

American Fireboom. **Elastec**. [s.d.]. Disponível em: < <https://www.elastec.com/pt/produtos/barreiras-flutuantes/barreira-de-%C3%B3leo-resistente-ao-fogo/fireboom-americano/> > Acesso em: 17 de Abr. de 2021.

Campos, Francisco Carlos. Procedimentos para identificação de riscos à saúde humana no entorno dos postos de combustíveis. **Centro de Vigilância Sanitária - CVS**, São Paulo, [s.d.]. Disponível em: < <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/up/Postos2014.pdf> >. Acesso em: 19 de Mar. de 2021.

Castro, Joaquim Pedro. Faria, Patrícia. Projecto de Investigação: Oxidação Química com Reagente de Fenton. **Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**. Departamento de Engenharia Química. Jul. de 2001. Disponível em: < <https://paginas.fe.up.pt/~pea01028/PI.htm> >. Acesso em: 20 de Abr. de 2021.

Chemical Oxidation. **Federal Remediation Technologies Roundtable - FRTR**. [s.d.]. Disponível em: < [4-4 Chemical Oxidation \(frtr.gov\)](#) >. Acesso em 02 de Abr de 2021.

Dessorção Térmica. **Scientia**. [s.d.]. Disponível em, < <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/dessorcao-termica> >. Acesso em: 29 de mar. de 2021.

Lopes, Carlos Ferreira. Ambientes Costeiros Contaminados por Óleo: procedimentos de limpeza – manual de orientação. **CETESB**. São Paulo, 2007. Disponível em: < [ambientes-costeiros.pdf \(cetesb.sp.gov.br\)](#), Acesso em: 29 de Mar. de 2021.

Oil Tanker Spill Statistics 2020. **ITOPF**. 2020. Disponível em: < <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/statistics/> >. Acesso em 19 de Mar. de 2021.

Óleo Diesel. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP**. 09 de Nov. de 2020. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/oleo-diesel> >. Acesso em: 27 de Mar de 2021.

Pena, Rodolfo F. Alves. Produção do Petróleo no Brasil. **Mundo Educação**. 2021. Disponível em: < [Produção de Petróleo no Brasil. Petróleo no Brasil - Mundo Educação \(uol.com.br\)](#) >. Acesso em 02 de Abr. de 2021.

Quiza. Eduardo. Área Limpa (Técnicas de Descontaminação do solo). **Mercado Imobiliário**. 01 de Abr. de 2010. Disponível em: < <https://incorporacaoimobiliaria.com/2010/04/01/area-limpa-tecnicas-de-descontaminacao-do-solo/> >. Acesso em: 29 de Mar. de 2021.

Refino do Petróleo. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP**. 09 de Nov. de 2020. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural> >. Acesso em: 29 de Mar de 2021.

Resolução 482. **IBAMA**. 03 de Out. de 2017. Disponível em: < <https://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=138557> > Acesso em: 17 de Abr. de 2021.

RESOLUÇÃO ANP Nº 50, DE 23.12.2013, DOU 24.12.2013. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP**. 03 de Set. de 2020. Disponível em: < <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-50-2013?origin=instituicao&q=50> >. Acessado 29 de Mar. de 2021.

Resolução CONAMA nº 357. CONAMA. 17 de Mar. de 2005. Disponível em < http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf > Acesso em: 17 de Abr. de 2021.

Sobre o Ibama. **IBAMA**. 12 de Dez. de 2019. Disponível em: < <https://www.ibama.gov.br/institucional/sobre-o-ibama> >. Acesso em 20 de Mar. de 2021.

Soil Vapor Extraction. **Federal Remediation Technologies Roundtable - FRTR**. [s.d.]. Disponível em: < <https://frtr.gov/matrix/Soil-Vapor-Extraction/> >. Acesso em: 27 de Mar. de 2021.