

**Aplicação de Biorreatores no Processo de
Biorremediação de Solo Contaminado por
Combustíveis**

Erika Famini Silva

Marianne Rachel Abreu Teixeira

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Denize Dias de Carvalho, D.Sc.

Sandro José Baptista, D.Sc.

Setembro de 2009

Aplicação de Biorreatores no Processo de Biorremediação de Solo Contaminado por Combustíveis

Erika Famini Silva

Marianne Rachel Abreu Teixeira

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Selma Gomes Ferreira Leite, D.Sc.

Ysrael Marrero Vera, D.Sc.

Valéria Souza Millioli, D.Sc.

Orientado por:

Denize Dias de Carvalho, D.Sc.

Sandro José Baptista, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Erika Famini.

Teixeira, Marianne Rachel Abreu.

Aplicação de biorreatores no processo de biorremediação de solo contaminado por combustíveis / Erika Famini Silva e Marianne Rachel Abreu Teixeira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

vii, 57p.; il.

(Projeto de Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientadores: Denize Dias de Carvalho e Sandro José Baptista.

1. Biorremediação. 2. Solo contaminado. 3. Gasolina. 4. Projeto Final – UFRJ/EQ. 5. Denize Dias de Carvalho e Sandro José Baptista.

I. Título.

"Quero, um dia, dizer às pessoas que nada foi em vão... que o amor existe, que vale a pena se doar às amizades e às pessoas, que a vida é bela sim e que eu sempre dei o melhor de mim... e que valeu a pena."

Mário Quintana

AGRADECIMENTOS

- A Deus e à Nossa Senhora Aparecida, pela força que nos concedem em cada dia de nossas vidas;
- Às nossas famílias, por nos encorajar nos momentos mais difíceis dessa jornada, com palavras de apoio e motivação. Sem dúvida, nossos guias;
- Aos amigos que nos acompanham de longa data, por sempre confiarem em nosso potencial, e às amizades construídas ao longo da graduação, que vivenciaram cada detalhe desse período e que nos acompanharam na luta por esta grande vitória;
- À HAZTEC Tecnologia e Planejamento Ambiental S.A., em especial ao Felipe Rocha, por ter disponibilizado o material para nosso estudo de caso, ter contribuído na elaboração das análises externas e ter sido de grande apoio na elaboração de todo esse projeto. E também à Carolina Pessanha e Natália Góes, pela amizade e pela ajuda oferecidas nos momentos de ausência;
- À professora Denize Carvalho, que aceitou nos orientar e nos acompanhou ao longo deste projeto, disponibilizando seu laboratório e conhecimento e sendo muito atenciosa e solícita quando preciso;
- Ao Sandro Baptista, que nos ajudou enormemente na elaboração deste trabalho, dividindo seu conhecimento e disponibilizando sua atenção em todas as etapas desse projeto;
- Ao Bruno Godoy, por toda paciência, ajuda e carinho que foram oferecidos durante a execução deste trabalho;
- Aos professores da Escola de Química, que procuraram nos passar o melhor de si, sendo os verdadeiros responsáveis por nossa formação como engenheiras;
- À Marcia Bifano, por ter sido muito prestativa e atenciosa, nos auxiliando bastante durante os experimentos;
- A minha amiga e companheira de projeto, que me acompanhou ao longo desses anos de graduação e hoje estamos fechando esta etapa em nossas vidas com a mesma parceria que tínhamos quando a iniciamos.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aplicação de Biorreatores no Processo de Biorremediação de Solo Contaminado por Combustíveis

Erika Famini Silva

Marianne Rachel Abreu Teixeira

Setembro de 2009

Orientadores: Denize Dias de Carvalho, D.Sc.

Sandro José Baptista, D.Sc.

A biorremediação consiste em várias técnicas de recuperação de áreas contaminadas utilizando como base microorganismos para degradar os compostos orgânicos contaminantes e transformá-los em compostos não nocivos. No presente trabalho foi estudada a aplicação de uma dessas técnicas, a bioestimulação, que visa aumentar a atividade microbiana da população nativa modificando determinados parâmetros do solo, como aeração, nutrientes e pH. Para avaliação da eficiência do tratamento por bioestimulação *ex situ* realizou-se um estudo de caso em um solo contaminado por gasolina coletado na área de um posto de combustível. Foram preparados quatro biorreatores aeróbios, onde dois deles receberam ajuste de nutrientes, pH e umidade e os outros dois tiveram somente a umidade corrigida. Durante 30 dias de experimentos, diversos parâmetros foram acompanhados semanalmente e, ainda, foram realizadas análises iniciais e finais de BTEX e PAH, em laboratório externo, para comparar a eficiência da remoção de matéria orgânica contaminante presente no solo, que foi de aproximadamente 97%.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVO	2
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. POSTOS REVENDADORES DE COMBUSTÍVEIS E SEUS VAZAMENTOS	3
2.2. CONTAMINAÇÃO DO SOLO E DO LENÇOL FREÁTICO	7
2.3. CONTAMINAÇÃO POR GASOLINA – COMPOSTOS BTEX	9
2.4. TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	13
2.4.1. Remoção de Fase Livre de Hidrocarbonetos	14
2.4.2. Bombeamento e Tratamento (Pump & Treat)	14
2.4.3. Extração de Vapor do Solo (SVE)	15
2.4.4. Air Sparging	15
2.4.5. Extração Multi-fase - Multiphase Extraction (MPE)	16
2.4.6. Oxidação Química	16
2.4.7. Biorremediação	17
2.5. A BIORREMEDIAÇÃO	17
2.5.1. Bioestimulação	19
2.5.2. Comportamento dos Microorganismos	20
3. ESTUDO DE CASO – APRESENTAÇÃO	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
4.2. METODOLOGIAS ANALÍTICAS	26
4.2.1. Análise Qualitativa de Microorganismos	26
4.2.2. Teor de Umidade Total	27
4.2.3. pH	28
4.2.4. Teor de Nitrogênio Total	28
4.2.5. Teor de Fósforo Total	30
4.2.6. Teor de Matéria Orgânica	32
4.3. BTEX E PAH	34

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. ANÁLISE QUALITATIVA DE MICROORGANISMOS	36
5.2. TEMPERATURA	37
5.3. TEOR DE UMIDADE TOTAL	39
5.4. PH	40
5.5. ANÁLISE DE FÓSFORO	41
5.6. ANÁLISE DE NITROGÊNIO	44
5.7. ANÁLISE DE MATÉRIA ORGÂNICA	46
5.8. ANÁLISE DE BTEX E PAH	48
6. CONCLUSÃO	53
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a contaminação do solo por gasolina em postos revendedores de combustíveis é um fator preocupante tanto para os órgãos públicos, quanto para a população em geral; pois este tipo de contaminação pode atingir áreas onde a água subterrânea é utilizada para o consumo humano.

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos derivados de petróleo, sendo que a maior parte deles é classificada como aromáticos ou alifáticos. A contaminação por gasolina ocorre principalmente por falta de cuidados nos postos revendedores, geralmente devido aos defeitos na estrutura do tanque e no momento de descarga ou abastecimento do combustível. Quando a gasolina atinge o solo, parte dela, que está em contato com a água subterrânea, se dissolve lentamente formando uma pluma de hidrocarbonetos no aquífero. Esses compostos orgânicos são muito prejudiciais, tanto para a saúde humana quanto para a fauna e a flora, gerando riscos físicos, químicos e ambientais. A principal preocupação que existe com este tipo de contaminação é que os compostos que constituem a gasolina, como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos têm caráter tóxico, mutagênico e carcinogênico (Cruz, 2006).

Para que este problema seja evitado, é necessário que os postos revendedores de combustíveis tomem certos cuidados. Dentre eles, cuidados na estrutura dos tanques de armazenamento, no tipo de piso de abastecimento e descarga, nos vazamentos das bombas, na movimentação do estoque de combustível e também é necessário que se façam medições periódicas de gases e vapores em amostragens do solo e da água subterrânea.

Sabe-se que somente 3% da água facilmente disponível ao consumo humano se encontram na superfície e os 97% correspondem às águas subterrâneas que, em função de derrames de combustíveis, tem sua qualidade comprometida (Baptista, 2003). Com isso, surgem as técnicas de remediação

que visam à eliminação dos poluentes, tanto do solo quanto da água subterrânea.

Como uma tecnologia alternativa, há a biorremediação com o propósito de minimizar o efeito dos poluentes e até mesmo eliminá-los do ambiente afetado pelos vazamentos de combustíveis. Biorremediação é uma técnica que explora judiciosamente os processos biológicos para minimizar os impactos ambientais indesejáveis, causados principalmente com o advento da era dos combustíveis fósseis. Essa técnica reduz a contaminação de uma área impactada através de processos que utilizam microorganismos (bactérias, fungos e leveduras) para degradar substâncias ou compostos perigosos aos seres humanos e os transformam em substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade (Gaioti, 2009).

Várias técnicas de remediação de solos e das águas subterrâneas têm sido estudadas. Entretanto, o importante é que, junto a esses estudos, seja promovido um desenvolvimento sócio-econômico aliado à preservação da qualidade ambiental a fim de evitar a contaminação (Baptista, 2003).

1.1. OBJETIVO

O objetivo deste projeto consiste em estudar a biorremediação (bioestimulação) *ex situ* em um solo de um posto revendedor contaminado por gasolina.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Verificar os resultados do tratamento da biorremediação *ex situ*, estimulando o crescimento da população microbiana nativa através da aeração do solo, ajuste de pH e umidade e com a adição de nutrientes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POSTOS REVENDEDORES DE COMBUSTÍVEIS E SEUS VAZAMENTOS

Em todo mundo tem crescido a preocupação ambiental com as atividades de revenda e de abastecimento de combustíveis líquidos, uma vez que tais atividades apresentam um alto potencial poluidor do solo e da água subterrânea, particularmente naquelas regiões onde os deslocamentos são fortemente estruturados no transporte individual por veículos de passeio, em detrimento de outras formas de transporte coletivo e de massa (Oliveira, 1992).

A ocorrência de vazamentos em sistemas de abastecimento subterrâneo de combustíveis (SASC) tem sido objeto de crescente preocupação, em função dos riscos associados a esses eventos, tanto para a segurança e saúde da população, como para o meio ambiente. Esses eventos se manifestam, na grande maioria dos casos, tanto como contaminações superficiais provocadas por constantes e sucessivos derrames junto às bombas e bocais de enchimentos dos reservatórios de armazenamento, como pelos vazamentos em tanques e tubulações subterrâneas (Machado, 1998).

Geralmente, são percebidos após o afloramento do produto em galerias de esgoto, redes de drenagem de águas pluviais, no subsolo de edifícios, em túneis, escavações e poços de abastecimento d'água, razão pela qual as ações emergenciais requeridas durante o atendimento a essas situações requerem a participação de diversos órgãos públicos, além do envolvimento do agente poluidor e suas respectivas subcontratadas (CETESB, 2000). A **Figura 1** ilustra o comportamento de um vazamento de um tanque de combustível.

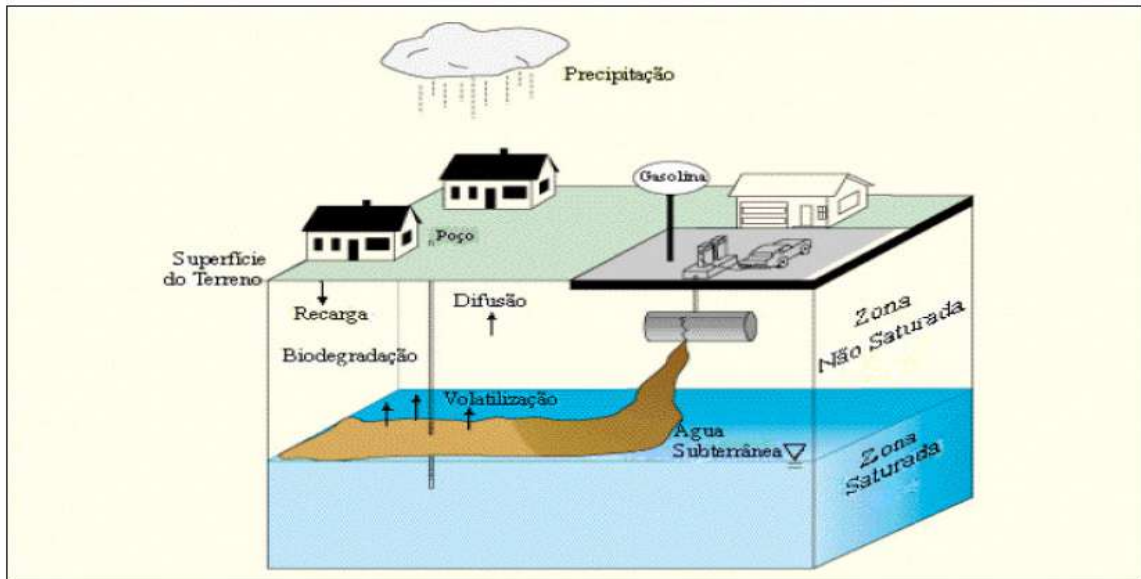


Figura 1: Vazamento de um tanque de combustível. (Adaptado de Mindrisz, 2006).

Sabe-se que muitas cidades sofreram e sofrem por algum tipo de passivo ambiental provindo de atividades de postos de combustíveis. Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano.

De acordo com a Resolução Nº 273 de 29 de novembro de 2000, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, toda instalação e sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis, configuram-se como empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores ou geradores de acidentes ambientais. Por esse motivo, para a instalação, modificação, ampliação e operação de postos de abastecimentos dependerão de prévio licenciamento do órgão ambiental competente.

A principal forma de prevenção é manter a estrutura do estabelecimento, como o piso do descarregamento e abastecimento de combustível, tanques de armazenamento, poços de monitoramento e bombas, conforme as normas estabelecem para que não ocorra a contaminação de aquífero.

Para se evitar a transmissão de esforço às tubulações enterradas e possíveis contaminações do solo e água, o material utilizado na construção do piso deve ser impermeável e resistente. Atualmente, ainda são encontrados pisos não-pavimentados ou mesmo construídos com blocos de concreto, asfalto ou paralelepípedos, os quais permitem que, durante as operações de descarregamento ou de abastecimento dos produtos, qualquer vazamento superficial de combustível infiltre-se no solo (Netto *et al.*, 2005).

Os tanques de armazenamento também devem ser controlados. Muitos deles estão sujeitos ao efeito da corrosão, processo que é influenciado pelo pH, umidade e salinidade do solo. Os tanques de parede simples são os que mais estão sujeitos a esse processo. Atualmente, existem tanques de parede dupla, sendo mais difícil que ocorra a corrosão. Nesses tanques, geralmente, a parede interna é constituída por aço carbono e a externa por uma resina termofixa não sujeita à corrosão. Para que seja possível detectar a entrada de ar ou água do lençol freático pela parede externa, ou a entrada de produto no solo pela parede interna, existe um monitoramento intersticial, que consiste em um sensor com pressão negativa, instalado entre as duas paredes. Outro ponto importante que deve ser destacado é observar se existem tanques desativados, pois estes estão mais sujeitos à corrosão, devido à presença de oxigênio no seu interior. Recomenda-se que esses tanques sejam removidos para evitar a formação de vapores inflamáveis e sua reutilização. Além disso, pode-se preenchê-los com material inerte (Netto *et al.*, 2005).

Nas bombas de abastecimento também é frequente o vazamento de combustíveis. Esses vazamentos são pequenos, mas mesmo assim geram grandes contaminações do subsolo por longos períodos de tempo. Devido a esta contaminação, recomenda-se a utilização das câmaras de contenção, confeccionadas em material impermeável, sob as unidades de abastecimento, as quais impedem o contato direto do produto vazado com o solo e indicam qualquer vazamento, através de sensores instalados em seu interior (Netto *et al.*, 2005).

Deve-se também ter um controle de movimentação diária, semanal ou mensal do estoque do combustível, para que qualquer comportamento anormal seja investigado e, então, o vazamento detectado. Outro fator são os testes de estanqueidade e, segundo a norma NBR/ABNT 13784, estes testes devem ser capazes de detectar vazamentos de até 0,5 L/h com 95 % de possibilidade de acerto e no máximo 5 % de alarme falso (Netto *et al.*, 2005). Somado a isso, é importante também que se façam sondagens para a medição de gases e vapores em amostragens do solo e da água subterrânea, fazendo a detecção da presença ou não de compostos prejudiciais provenientes de um vazamento. Essas sondagens são importantes porque ao ocorrer um vazamento, o combustível tem a sua fase líquida retida parcialmente nos poros do solo e por vezes dissolvida ou até em fase líquida na água do lençol freático. A porção retida no solo está sujeita à evaporação à temperatura do ambiente subterrâneo, podendo gerar gases ou vapores, sendo a medição da presença destes uma forma rápida e eficiente de investigação preliminar de uma área (Netto *et al.*, 2005).

Dentre os principais combustíveis existentes, têm-se a gasolina, o diesel e o álcool.

A gasolina possui como principal característica o poder anti-detonante ou octanagem, que é a resistência à combustão espontânea, avaliada em relação à temperatura e a pressão. A fração de hidrocarbonetos correspondente à gasolina é composta de numerosos constituintes e a maior parte desses é classificada como alifáticos ou como aromáticos. Os compostos alifáticos incluem constituintes como o butano (C4), o penteno (C5) e o octano (C8). Já os compostos aromáticos incluem o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (BTEX) (Carvalho *et al.*, 2008).

O óleo diesel possui como característica principal o número de cetano. Quanto maior for o número de cetano menor será o retardo de ignição e, por conseguinte, melhor será sua capacidade de incendiar-se. O óleo diesel é originado do petróleo, constituído por hidrocarbonetos e com baixa quantidade de enxofre, nitrogênio e oxigênio. As emissões de particulados característicos

dos motores a diesel são na maioria composta de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (do inglês PAH) (Carvalho *et al*, 2008).

O álcool é menos inflamável e menos tóxico que a gasolina e o diesel. Ele pode ser produzido a partir de biomassa (resíduos agrícolas e florestais). No Brasil, ele é gerado principalmente da cana-de-açúcar. Nos Estados Unidos, o milho é o mais usado. O álcool no Brasil é usado também como aditivo à gasolina na porcentagem de 20% a 25%, por força de lei. Nesse caso é o álcool anidro (sem água), de especificação mínima 99,3° INPM (por peso), enquanto o álcool fornecido nos postos é o hidratado, de 92,6° a 93,8° INPM. Dos 25 bilhões de litros de gasolina consumidos anualmente, cerca de 6 bilhões de litros são de álcool anidro. Nos Estados Unidos tal mistura, mas a 10%, é disponível em alguns estados e se chama gasohol (Netto *et al.*, 2005).

Os hidrocarbonetos aromáticos se destacam, dentre os principais componentes dos combustíveis fósseis, pois possui grande estabilidade em suas ligações químicas além de potencial cancerígeno. A gasolina está associada à presença de hidrocarbonetos aromáticos mais leves como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), enquanto o diesel está associado a hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA ou PAH) (Carvalho *et al*, 2008).

2.2. CONTAMINAÇÃO DO SOLO E DO LENÇOL FREÁTICO

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis tem sido destaque nas últimas décadas, principalmente em função da frequência com que episódios de contaminação são verificados e da gravidade com que o meio ambiente é afetado. Embora os grandes vazamentos acidentais de petróleo sejam preocupantes e ocupem grande espaço na mídia, Tiburtius *et al* (2004) cita que a principal fonte de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo seja devido aos pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de distribuição favorecidos pelo envelhecimento dos taques de estocagem.

Atualmente a rede de distribuição de combustíveis líquidos a varejo no Brasil é dotada de um contingente de aproximadamente 34.300 postos de abastecimento (SINDICOM, 2007). A rede varejista brasileira distribui comumente três tipos de combustíveis líquidos: gasolina, diesel e álcool (Carvalho *et al*, 2008). Em função de muitos tanques terem mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão.

A distribuição dos compostos de hidrocarbonetos de petróleo, após um vazamento de um tanque de combustível, está representada na **Figura 2**. Nela pode-se notar ainda toda a interação entre esses contaminantes e o solo, e dos mesmos com as águas subterrâneas.

O combustível quando derramado em subsuperfície tende a migrar verticalmente, sob influência das forças gravitacionais e capilares, infiltrando-se na zona não saturada até atingir a zona saturada. Os compostos dos hidrocarbonetos de petróleo podem se particionar em cinco fases em subsuperfície (EPA, 1996). São elas:

- Vapor (no gás do solo);
- Residual (retido por ação da capilaridade);
- Adsorvido (na superfície das partículas sólidas, incluindo matéria orgânica);
- Dissolvido (dissolvido na água);
- Fase livre (hidrocarboneto líquido, móvel).

Enquanto a fonte de vazamento continuar fornecendo produto, o solo vai se tornando mais saturado de hidrocarbonetos e o centro de massa da pluma vai migrando descendentemente, deixando uma fase residual de hidrocarbonetos imóveis no solo. Se o volume de hidrocarbonetos que vaza é pequeno em relação à capacidade de retenção do solo, os hidrocarbonetos tenderão a ficar retidos por capilaridade no solo e a massa total de contaminante ficará imobilizada. Para haver acúmulo de fase livre sobre o nível d'água, o volume que vazou deve ser suficiente para exceder a capacidade de

retenção do solo entre o ponto de vazamento e o nível d'água (EPA, 1996 *apud* Mindrisz, 2006).

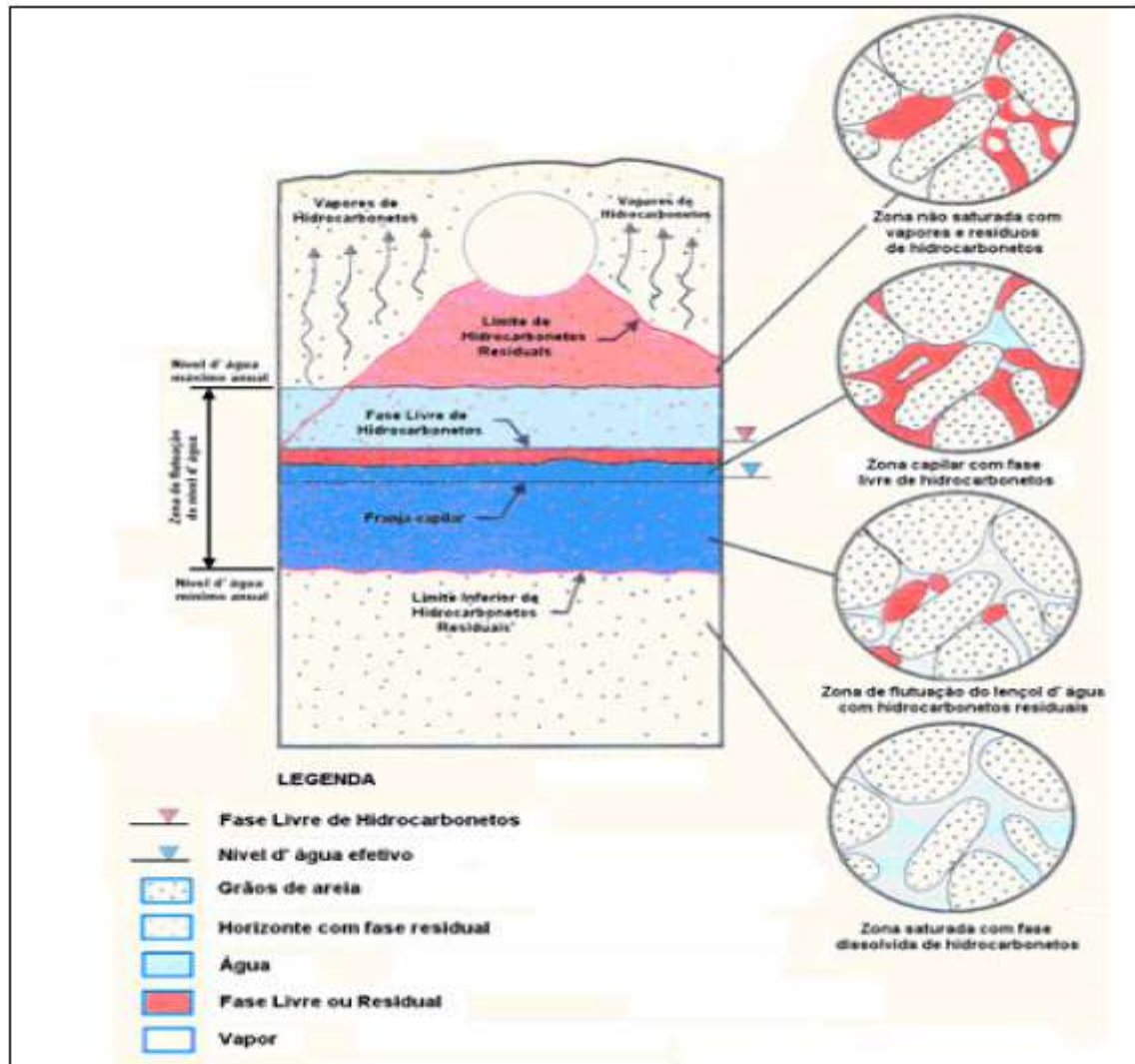


Figura 2: Distribuição vertical das fases dos hidrocarbonetos (SINDICOM, 2006).

2.3. CONTAMINAÇÃO POR GASOLINA – COMPOSTOS BTEX

A gasolina é o combustível de maior consumo no mundo e é quimicamente composta por hidrocarbonetos que contêm em geral entre 5 a 10 átomos de carbono, e a maior parte desses é classificada como alifáticos ou como aromáticos. A composição da gasolina sofre grandes variações e por isso não é aplicável a ela um único limite de tolerância. Geralmente, o teor de

hidrocarbonetos aromáticos determinará a concentração máxima permissível de cada composto a ser aplicada à gasolina.

A gasolina quando derramada, inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa (NAPL - *non-aqueous phase liquid*) por ser muito pouco solúvel em água. Aos poucos, em contato com a água subterrânea, a gasolina se dissolverá parcialmente (Corseuil, 1997).

Os compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) são considerados, dos compostos da gasolina, os principais contaminantes de águas subterrâneas, uma vez que, devido a sua maior solubilidade e mobilidade em água, são os primeiros que atingem o lençol freático.

Os contaminantes BTEX são considerados substâncias perigosas por afetarem o sistema nervoso central, sendo o benzeno o mais tóxico deles, chegando a causar leucemia. Em altas concentrações em curtos períodos (exposição aguda), podem levar à morte.

A partir da **Tabela 1** podem-se observar algumas particularidades desses compostos, como adsorção, volatilização e solubilidade.

Tabela 1: Características dos compostos BTEX

COMPOSTO	ADSORÇÃO NAS PARTÍCULAS DO SOLO %	VOLATILIZAÇÃO %	FRAÇÃO SOLUBILIZADA NA ÁGUA SUBTERRÂNEA E NA SOLUÇÃO DO SOLO %
BENZENO	3	62	35
ETILBENZENO	21	59	20
TOLUENO	3	77	20
XILENOS	15	54	31

Fonte: TECNOHIDRO/2001

No Rio de Janeiro é utilizada a Lista de Valores Orientadores da FEEMA (DZ1841-R2, 2004), cujos níveis são mostrados na **Tabela 2**, para avaliar se as concentrações desses compostos no solo e nas águas subterrâneas são aceitáveis.

Tabela 2: Valores Orientadores para Solos e para Águas Subterrâneas da FEEMA

COMPOSTOS	FEEMA			
	SOLOS (mg/Kg)			ÁGUAS (µg/L)
	Referência	Alerta	Intervenção	Intervenção
BTEX				
Benzeno	0,05	0,53	1,00	5,00
Tolueno	0,05	65,00	130,00	170,00
Etilbenzeno	0,05	25,00	50,00	200,00
Xilenos	0,05	12,50	25,00	300,00
PAH (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos)				
Naftaleno	-	-	-	70,00
Fenantreno	-	-	-	5,00
Antraceno	-	-	-	5,00
Fluoranteno	-	-	-	1,00
Criseno	-	-	-	0,05
Benzo(a)Antraceno	-	-	-	0,50
Benzo(k)Fluoranteno	-	-	-	0,05
Benzo(a)Pireno	-	-	-	0,70
Indeno(123-cd)Pireno	-	-	-	0,05
Benzo(ghi)Perileno	-	-	-	0,05
PAH Total	1,00	20,50	40,00	-

Fonte: DZ1841-R2-FEEMA, 2004

Como dito anteriormente, o principal problema da contaminação por gasolina está relacionado com os hidrocarbonetos aromáticos, os quais estão presentes em cerca de 20% na composição da gasolina no Brasil (Tiburtius, 2008). Nela também são encontrados hidrocarbonetos alifáticos entre 41 e 62%. Os hidrocarbonetos aromáticos, por terem solubilidade de três a cinco vezes maior do que os alifáticos e por terem um menor coeficiente de partição entre octanol e água, possuem maior mobilidade nos sistemas solo-água (Tiburtius *et al.*, 2004). O coeficiente de partição é utilizado como parâmetro para medir a capacidade que o composto tem em se locomover e de ser absorvido em determinado meio (Silva *et al.*, 2003). Essas características são mostradas na **Tabela 3**.

Tabela 3: Solubilidade em água e coeficiente de partição de alguns hidrocarbonetos.

Composto	Solubilidade em água (mg/L)	log K _{ow}
Benzeno	1760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xileno	163 – 185	2,95 – 3,26
Nonano	0,122	4,67
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

K_{ow} : coeficiente de partição octanol-água. Fonte: Silva, 2003.

O coeficiente de partição baixo significa que a absorção no solo é lenta e conseqüentemente, o transporte ocorre preferencialmente pela água. O transporte preferencial pela água faz que a migração ocorra rapidamente e, então, atingem mananciais de abastecimento de água para o consumo humano (Tiburtius *et al.*, 2004).

Como as moléculas dos hidrocarbonetos são usualmente mais leves que a água, logo depois de derramadas formam uma película de NAPL por cima da superfície da água. Uma porção dessa fase, que está em contato com a água subterrânea, vai se dissolvendo lentamente e formando uma pluma de hidrocarbonetos dentro do aquífero, a qual contém componentes leves e solúveis. Os resíduos de NAPL são segurados nos poros do solo, por forças capilares, por pequenas poças de líquidos na argila ou outros sedimentos. E, então, se estes não forem retirados eles irão agir como uma permanente fonte de contaminação.

2.4. TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

A remediação consiste em um processo complexo em que se faz a remoção de contaminantes do solo e de aquíferos. Nesse processo, primeiramente se faz a caracterização geomorfológica e hidrológica da área de interesse e o mapeamento da pluma de contaminação, a fim de ser delimitada sua área de abrangência. Após, faz-se uma definição das técnicas de remoção de fase livre e, posteriormente, das fases dissolvida e adsorvida, considerando as peculiaridades do local de trabalho e do volume de produto a ser removido. Por último, são feitas a implementação das técnicas mais apropriadas e um programa de análises físicas e químicas do solo e aquífero até o saneamento da área impactada, sendo esta a etapa mais prolongada do processo (Netto *et al.*, 2005).

Os métodos são baseados em tecnologias *in situ* e *ex situ* de tratamento. Na tecnologia *in situ* o tratamento ocorre no local a ser remediado. Porém, na técnica *ex situ*, o tratamento é feito retirando a água ou o solo contaminados, os quais depois são devolvidos ou não ao seu lugar de origem.

A identificação do método mais apropriado para a remediação de um dado local é um processo difícil e requer a avaliação de uma série de fatores, incluindo:

- Aplicabilidade e eficácia quanto ao nível de remediação demandado;
- Disponibilidade, limitações e custos;
- Categoria de desenvolvimento;
- Impacto potencial ambiental; e
- Necessidade operacional de informação e monitoramento.

As principais formas de remediação em posto revendedores de combustíveis são: recuperação de produto em fase livre, bombeamento e tratamento (*Pump & Treat*), extração de vapor (SVE), *Air Sparging*, Extração Multifásica (MPE), oxidação química e biorremediação.

Esses processos podem ser implementados para controlar o movimento de plumas (contaminantes), tratar águas subterrâneas e/ou descontaminar solos (Corseuil, 1997).

As técnicas de remediação devem atender não somente às características físico-químicas dos contaminantes envolvidos como também à aplicabilidade dos mesmos nas condições hidrogeológicas específicas do sítio impactado. E isso dentro de objetivos que atendam a legislação ambiental e que sejam compatíveis com o risco que a contaminação representa (Spilborghs, 1997).

2.4.1. Remoção de Fase Livre de Hidrocarbonetos

A remoção de fase livre de hidrocarbonetos de petróleo consiste de um bombeamento direto e a separação dos líquidos através de um separador água-óleo. Não é um processo efetivo para remediação das águas subterrâneas, uma vez que uma grande porcentagem dos hidrocarbonetos permanece adsorvida ao solo, atuando como uma fonte contínua de contaminação em fase dissolvida (Spilborghs, 1997).

2.4.2. Bombeamento e Tratamento (*Pump & Treat*)

Esta é uma técnica em que se extrai a água contaminada do solo com o uso de poços de extração (NADIM *et al.*, 1999). A água contaminada é retirada por bombeamento e, após, é submetida a um processo de remoção de contaminantes. Às vezes, ela é colocada de volta ao reservatório natural (Tiburtius *et al.*, 2004). A água é tratada passando através de carvão ativado para a extração dos contaminantes. É necessário que se saibam características do local como condutividade hidráulica, transmissibilidade e o gradiente hidráulico para que seja possível determinar o número de poços necessários, sua posição e a taxa de bombeamento (Kahn *et al.*, 2004).

Das suas características, pode-se dizer que é simples de projetar e operar e o equipamento é facilmente disponível. Além disso, o distúrbio local é mínimo, deixando poucas marcas se comparada com outras técnicas de remediação (Kahn *et al.*, 2004). Outros pontos que devem ser destacados é que ela não é recomendável para aquíferos de baixa permeabilidade e pode requerer longo tempo de tratamento (Nadim *et al.*, 1999). Sabe-se também que na maioria dos casos, após o tratamento a água não atinge os padrões estabelecidos para ser ingerida.

2.4.3. Extração de Vapor do Solo (SVE)

A extração de vapor do solo (SVE) é uma técnica *in situ* de remediação que pode ser utilizada para remover componentes orgânicos voláteis e alguns semivoláteis do solo (Nadim *et al.*, 1999). Este método envolve a instalação de paredes verticais e horizontais na área do solo contaminado, onde bolhas de ar, geralmente, são utilizadas para facilitar o processo de extração. Este método faz com que o ar atmosférico entre em contato com o subsolo contaminado, através de um vácuo induzido. O vácuo, que é aplicado através dos poços perto da fonte da contaminação, faz evaporar os constituintes voláteis da massa contaminada que são retirados subseqüentemente através de uma extração. No caso, o fluxo contínuo do ar através dos poros do solo remove o líquido de fase não-aquosa, NAPL. Após, os vapores extraídos são tratados, geralmente com adsorção em carvão ativado, antes de serem lançados na atmosfera.

2.4.4. Air Sparging

Este é um método de remediação local, onde ar ou outros gases são introduzidos em uma zona da área que vai ser tratada, a qual está saturada e contaminada por componentes orgânicos voláteis (VOC's) (Nadim, 1999).

Nesse processo, ar atmosférico é introduzido à baixa pressão na zona saturada para volatilizar os contaminantes e promover a biodegradação, com o aumento da concentração de oxigênio no subsolo. Além disso, ela volatiliza os

contaminantes nos canais de escoamento e os transporta para outra zona onde podem ser biodegradados ou removidos por um sistema SVE (Kahn *et al.*, 2004).

2.4.5. Extração Multi-fase - *Multiphase Extraction* (MPE)

O sistema de Extração Multi-fase consiste em remoção de massa a vácuo, possibilitando a extração da fase livre, fase vapor, fase dissolvida na matriz do solo e estimulando o processo de biodegradação natural na zona não saturada (Furtado, 2005).

A extração multi-fase ocorre por meio da instalação de um sistema de extração de alto vácuo em poços distribuídos na área de interesse, visando criar uma zona de influência do sistema em toda a extensão da pluma de contaminação.

O sistema possui um dispositivo de auto-operação a partir de *timers*, que devem ser ajustados para intervalos de tempo de operação que otimizem a extração do contaminante da zona não saturada.

2.4.6. Oxidação Química

Uma das técnicas mais inovadoras e emergentes para remediação de áreas contaminadas, que utiliza compostos químicos altamente oxidantes, como peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, entre outros. A sua aplicação no solo e água subterrânea promove reação química de oxi-redução dos compostos orgânicos transformando-os em água, gás carbônico e sais.

2.4.7. Biorremediação

Utiliza-se de técnicas naturais para promover a remediação de uma área impactada, através de microorganismos (bactérias e fungos) para degradar substâncias ou compostos perigosos aos seres humanos e transformá-los em substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade (TECNOHIDRO, 2001).

Os microorganismos obtêm nutrientes e energia das substâncias orgânicas, os mesmos digerem essas substâncias presentes em solos e águas subterrâneas transformando-as, principalmente, em dióxido de carbono e água.

Por ser a técnica utilizada neste trabalho, o tema será mais desenvolvido no item a seguir.

2.5. A BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação é uma técnica que, por meio de microorganismos, degrada e transforma compostos orgânicos, presentes em sítios contaminados, sendo aplicada para se obter compostos mais simples e fáceis de serem degradados; além disto, pode-se ocorrer a mineralização destes compostos, sendo esta vista como o benefício final da biorremediação (Vieira, 1994).

Por ser uma técnica aplicada no tratamento de ambientes heterogêneos, a biorremediação envolve áreas como microbiologia, engenharia, ecologia, geologia e química (Boopathy, 2000) para formar uma equipe multidisciplinar eficiente e eficaz (Baptista, 2003).

Dessa forma, a biorremediação tem sido aplicada para tratar solos contaminados com petróleo, pois a biodegradação de óleo cru por microorganismos nativos é um dos principais mecanismos através dos quais o petróleo e outros hidrocarbonetos são eliminados do meio ambiente (Baptista, 2003).

Alguns microorganismos sobrevivem em condições extremamente adversas, mas outros sob as mesmas condições podem morrer ou crescer muito lentamente, ou ainda, gerar compostos mais perigosos. Eles devem estar ativos e saudáveis para poderem desempenhar sua tarefa de remediação. Para isso, fatores como temperatura, quantidade de nutrientes e oxigênio devem estar em condições ideais para possibilitar o seu desenvolvimento.

O processo de biorremediação fundamenta-se na oxidação biológica por microorganismos, os quais decompõem a matéria orgânica em substâncias mais simples como o CO_2 e H_2O ou CH_4 e CO_2 . Ultimamente, observa-se que a grande motivação de todos os pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação é, sem dúvida, a busca de microorganismos versáteis capazes de degradarem, de maneira eficiente, uma grande variedade de poluentes a um baixo custo operacional (Tiburtius *et al.*, 2004).

Existem algumas limitações na utilização desta técnica para a remediação, como quando o aquífero estiver altamente contaminado. Outro fator que dificulta a remediação do solo é a adição de compostos oxigenados à gasolina. Estes compostos são adicionados para que a emissão de monóxido de carbono para a atmosfera diminua, porém, a presença dessas espécies, como o etanol e o metil-terc-butil éter (MTBE) fazem com que a biorremediação seja dificultada devido à baixa biodegradabilidade desses compostos. O etanol retarda a biodegradação de BTEX, pois ele é utilizado preferencialmente pelos microorganismos (Tiburtius *et al.*, 2004).

Dentre as formas de biorremediação, a mais utilizada e pesquisada é a Biorremediação *in situ*. Alguns microorganismos como bactérias, fungos filamentosos e leveduras são capazes de biodegradar hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos no solo insaturado e no aquífero, se o nível de contaminação for baixo e se o meio não for tóxico para sua atividade (Denner *et al.*, 2003). Geralmente, isto é possível através da adição de nutrientes, oxigênio e água. Nadim *et al.* (1999) relatam que Jamison, Raymond e Hudson, em um trabalho realizado em 1975, para a remediação de um aquífero

contaminado por gasolina, adicionaram nitrogênio inorgânico e fósforo por injeção no poço e o ar foi fornecido pelos poros. Foi observado que a população de bactérias aumentou num fator de 100, logo após a adição dos nutrientes e depois de 10 meses do início do tratamento não havia mais nenhum traço de gasolina no aquífero.

Essa técnica produz ótimos resultados se a fonte de NAPL for removida do solo, porém não se mostra eficaz se os nutrientes e o oxigênio não atingirem a zona contaminada. Para a sua eficácia também é necessário que o solo tenha permeabilidade suficiente para permitir o movimento do oxigênio e dos nutrientes. As variações de pH no solo podem reduzir a diversidade e a atividade microbiana. A utilização de técnicas como SVE e *Air Sparging* aumentam a bioatividade no solo devido ao contínuo fornecimento de oxigênio à zona contaminada, aumentando a eficiência da técnica.

Longos períodos e altos custos estão normalmente associados com a grande maioria dos processos utilizados para remediação de áreas contaminadas. Por outro lado, a biorremediação no local, processo economicamente mais viável, é muitas vezes limitada por dificuldades no transporte de nutrientes ou aceptores de elétrons e no controle das condições para aclimação e degradação dos contaminantes nos sistemas subsuperficiais.

2.5.1. Bioestimulação

A bioestimulação é uma técnica que estimula o crescimento da população microbiana pela adição de nutrientes ao solo (Baptista, 2003).

O tratamento busca acelerar a biodegradação de contaminantes, fornecendo nutrientes e aceptores de elétrons. Por exemplo, em condições anaeróbias pode-se circular nitrato através das zonas contaminadas da água subterrânea, para atuar como umceptor de elétrons alternativo, estimulando a atividade microbiana e aumentando, desta forma, a taxa de degradação dos contaminantes (EPA, 1996). No entanto, em condições aeróbias, segundo

Cassidy e Irvine (1999), o peróxido de hidrogênio é a fonte de oxigênio mais usada na estimulação de solos contaminados, favorecendo os microorganismos aeróbios e propiciando o aumento da taxa de degradação dos compostos orgânicos (Baptista, 2003).

2.5.2. Comportamento dos Microorganismos

Segundo Kyaw, C. M., quando uma cultura microbiana desenvolve-se em um sistema fechado, pode-se confeccionar uma curva de crescimento, conforme pode ser observada na **Figura 3**. Esta pode ser dividida em diferentes etapas: lag, log, estacionária e de declínio.

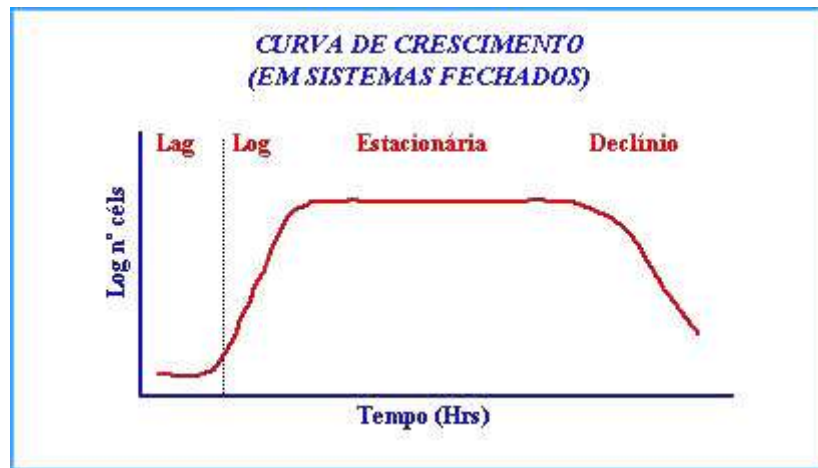


Figura 3: Curva de Crescimento Padrão, em um sistema fechado (Kyaw, 2009).

Lag: período variável, onde ainda não há um aumento significativo da população. É um período onde o número de organismos permanece praticamente inalterado. Esta fase é apenas observada quando o inóculo inicial é proveniente de culturas mais antigas. A fase lag ocorre porque as células de fase estacionária encontram-se depletadas de várias coenzimas essenciais e/ou outros constituintes celulares necessários à absorção dos nutrientes presentes no meio. A fase lag também é observada quando as células sofrem traumas físicos (choque térmico, radiações) ou químicos (produtos tóxicos), ou quando são transferidas de um meio rico para outro de composição mais

pobre, devido à necessidade de síntese de várias enzimas. Assim, durante este período observa-se um aumento na quantidade de proteínas, no peso seco e no tamanho celular.

Log ou exponencial: nesta etapa, as células estão plenamente adaptadas, absorvendo os nutrientes, sintetizando seus constituintes, crescendo e se duplicando. Deve ser levado em conta também que neste momento, a quantidade de produtos finais de metabolismo ainda é pequena. A taxa de crescimento exponencial é variável, de acordo com o tempo de geração do organismo em questão.

Estacionária: nesta fase, os nutrientes estão escasseando e os produtos tóxicos estão tornando-se mais abundantes. Nesta etapa não há um crescimento líquido da população, ou seja, o número de células que se divide é equivalente ao número de células que morrem.

Declínio: a maioria das células está em processo de morte, embora outras ainda estejam se dividindo. A contagem total permanece relativamente constante, enquanto a de viáveis cai lentamente.

3. ESTUDO DE CASO – APRESENTAÇÃO

Este estudo de caso propõe analisar a eficiência do método de biorremediação (bioestimulação) utilizando uma amostra de solo coletada em um posto revendedor de combustíveis localizado em Bangu, bairro do Rio de Janeiro. O solo foi coletado a uma profundidade aproximada de um metro e estava visivelmente contaminado por derivados de petróleo. Sabe-se que esta contaminação é proveniente de um vazamento ocorrido em um dos tanques de gasolina e tubulações subterrâneas do empreendimento.

Quando o vazamento foi detectado, houve um atendimento emergencial na área a fim de impedir o deslocamento da pluma de fase livre gerada. Após delimitação da contaminação, poços de bombeamento foram instalados e um sistema de remediação do tipo *Pump & Treat* foi utilizado para remover a fase livre existente.

Atualmente, observa-se que a fase livre foi removida. Entretanto, sabe-se que essa técnica não é eficaz no tratamento da fase adsorvida no solo, pois o bombeamento empregado não gera vácuo nos poços. Mediante ao cenário atual, fase adsorvida e residual no solo e fase dissolvida na água subterrânea, uma nova técnica está sendo estudada para o refino do saneamento na área.

Como já dito anteriormente, a biorremediação pode ser utilizada para descontaminar tanto o solo quanto à água, e se enquadra em duas grandes categorias: *in situ* e *ex situ*. Na remediação *in situ*, o tratamento do solo ou da água subterrânea contaminada é feito no próprio local. É mais eficaz em solos permeáveis, como os arenosos. As medidas biocorretivas *ex situ* consistem em escavar o solo contaminado ou extrair a água subterrânea por bomba para aplicar o tratamento em outro local. Essas apresentam uma maior versatilidade para o tratamento de grande número de contaminantes e tipos de solo.

O objetivo principal deste estudo de caso é verificar os resultados do tratamento da biorremediação *ex situ*, estimulando o crescimento da população

microbiana nativa, através da aeração do solo, ajuste de pH e umidade e com a adição de nutrientes. Dessa forma, pode-se verificar se a população nativa do solo é capaz de degradar, sob condições ideais, os contaminantes sem que seja necessária a adição de espécies específicas de microorganismos. Assim, este estudo de caso em escala de bancada servirá como estudo preliminar visando a possibilidade de um futuro trabalho de remediação *in situ*.

A seguir, na **Tabela 4**, estão apresentados alguns dados prévios do local contaminado, fornecidos pela empresa responsável pela recuperação da área em estudo.

Tabela 4: Informações geotécnicas do solo coletado.

Informações Geotécnicas		
M.E.R. (g/cm ³)	2,668	<u>Descrição do solo:</u> Argila arenosa com muita areia fina, média, grossa, com pouca presença de pedregulho e mica. Cor: marrom.
M.E.A. (g/cm ³)	2,114	
M.E.A.S. (g/cm ³)	1,912	
Umidade Natural (%)	10,52	
Matéria Orgânica (%)	0,29	
Porosidade Total (%)	28,36	
Porosidade Efetiva (%)	20,78	
<u>Legenda:</u> M.E.R. - massa específica real dos grãos M.E.A. - massa específica aparente úmida M.E.A.S. - massa específica aparente seca		

Fonte: Resultado da análise de amostra indeformada – LSC Laboratório (maio, 2007).

Foram feitas algumas análises preliminares do solo para que fossem avaliados os parâmetros a regular e/ou acompanhar ao longo do experimento, foram eles: fósforo, nitrogênio, pH, umidade, matéria orgânica e presença de microorganismos. Foram feitas ainda análises dos parâmetros referentes aos contaminantes BTEX e PAH. Essas últimas análises foram realizadas por um laboratório terceirizado (INNOLAB do Brasil). Os resultados são apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5: Análise preliminar do solo.

Análise Preliminar do Solo	
Microorganismos hidrocarbonoclasticos	Existente
Umidade	5,9 %
Fósforo	11,3 ppm
Nitrogênio	0,0069 % (m/m)
pH	6,5
Matéria Orgânica	1,15%
PAH	1360 ppb
BTEX	1362,3 ppb

Para dar prosseguimento ao estudo de caso proposto, o ponto de partida foi analisar a existência de microorganismos no solo com a capacidade de degradar combustíveis. Uma vez detectada a sua presença, não foi feito mais nenhuma análise a esse respeito.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para realização do presente estudo, foram preparados quatro biorreatores (**Figura 4**), sendo que em dois deles foram adicionados apenas água e ar, para servir como padrão de referencia, e nos outros dois, foram feitas também correções de nutrientes e de pH, como podem ser visualizadas na **Tabela 6**, tendo como base os valores obtidos na análise preliminar em uma tentativa de estimular o crescimento microbiano nativo.

Tabela 6 – Correções feitas nos biorreatores.

CORREÇÕES DO SOLO EM CADA BIORREATOR	
BIORREADORES	CORREÇÕES
E	Umidade, Aeração, pH e Nutrientes
F	
G	Umidade e Aeração
H	



Figura 4: Foto dos Biorreatores

O estudo experimental consistiu do acompanhamento do solo nos biorreatores durante quatro semanas, sendo retirada uma amostra de cada reator uma vez por semana para serem analisados: teor de nitrogênio total, teor de fósforo, umidade, pH e temperatura. Além disso, foram realizadas, no início e no final do experimento, análises de teor de matéria orgânica, BTEX e PAH, sendo que as duas últimas foram realizadas em laboratório externo, INNOLAB do Brasil.

4.2. METODOLOGIAS ANALÍTICAS

As metodologias analíticas utilizadas nos experimentos foram desenvolvidas, adaptadas e aprimoradas ao longo de diversos trabalhos realizados no Laboratório de Tecnologia Ambiental da Escola de Química/UFRJ, visando uma padronização dos métodos de análises aplicados ao solo. Dessa forma, foi utilizado como base a apostila “Metodologia Para Análise de Solo”, descrita por Baptista (2009).

4.2.1. Análise Qualitativa de Microorganismos

Para a análise qualitativa de microorganismos capazes de degradar combustíveis no solo é feito um meio de cultura contendo principalmente fósforo e nitrogênio, sob as formas de fosfato de fósforo monobásico (KH_2PO_4) e dibásico (K_2HPO_4) e nitrato de amônio (NH_4NO_3).

Uma quantidade de solo (20 g) é misturada com 100 mL de solução salina preparada com cloreto de sódio e, em seguida, são feitas seis diluições de 1:10 desta mistura. Após, é adicionada a uma placa contendo diversas cavidades as diluições mais o meio de cultura, além do óleo, na seguinte proporção:

- 1,8 mL da diluição
- 0,2 mL do meio de cultura
- 1 gota de óleo

A placa contém 24 poços e, então, são separados três poços para cada diluição, de acordo com o método de estimação do número de microorganismos MPN (*Most Probable Number*) (Harrigan, W. & McCance, M. - 1976). Em outras três cavidades são postos a diluição mais o óleo e nas três últimas não é colocado o óleo. O objetivo do preenchimento desses últimos seis poços desta maneira é a verificação de qualquer possível interferência do meio.

A placa devidamente preenchida é deixada em repouso, em uma estufa a 30°C, durante uma semana.

4.2.2. Teor de Umidade Total

Para a determinação do teor de umidade total, utiliza-se um medidor infravermelho de temperatura e umidade (**Figura 5**), utilizado para análises precisas em laboratório.



Figura 5: Foto do medidor de umidade ao lado da impressora que imprime o resultado.

A secagem da amostra é obtida por radiação de infravermelho direta, onde a energia absorvida produz calor secando a amostra. O teor de umidade é encontrado comparando-se as massas inicial e final. As principais vantagens são o princípio de funcionamento e a curta duração do processo de secagem, com resultados disponíveis em poucos minutos.

Também foi realizado o ensaio para a obtenção da capacidade de retenção do solo segundo a metodologia descrita por Santos *et al.* (2001). Foi medida a umidade do solo seco e, em seguida, em uma proveta, foi colocada uma determinada quantidade de solo, de forma que fosse formada uma pequena coluna. Adicionou-se água ao solo, gotejando, até que toda a coluna de solo fosse percolada, de forma que a água chegasse ao fundo da proveta – condição de saturação. Mediu-se, então, a umidade do solo saturado, e a diferença entre as duas umidades medidas é o valor da capacidade de retenção do solo.

4.2.3. pH

O pH do solo é medido através do método potenciométrico descrito por Jaramillo (1996), que consiste na mistura de 10 g de solo com 25 mL de água destilada, realizando-se a leitura, após 20 min de agitação, em um medidor de pH (QUIMIS), previamente calibrado com solução tampão (pH 7,0 e 4,0).

4.2.4. Teor de Nitrogênio Total

Para a determinação do nitrogênio presente nas amostras de solo, é utilizado o método descrito por Jaramillo (1996), que se trata de uma adaptação do método de Kjeldahl para que a análise inclua os nitratos presentes na amostra.

O ensaio consiste no aquecimento do solo imerso em ácido sulfúrico P.A. durante algum tempo de forma que o nitrogênio orgânico e os nitratos sejam convertidos a sulfato de amônio. Em seguida, são adicionados água destilada, soda cáustica e pó de zinco, utilizado como catalisador, para realização da destilação. O equipamento empregado é apresentado na **Figura 6**.

O destilado é coletado em um erlenmeyer contendo ácido bórico e vermelho de metila, que é utilizado como indicador da titulação com HCl 0,1 N. Um ensaio em branco também foi preparado para eliminar uma possível interferência causada pela presença de nitrogênio nos reagentes utilizados.

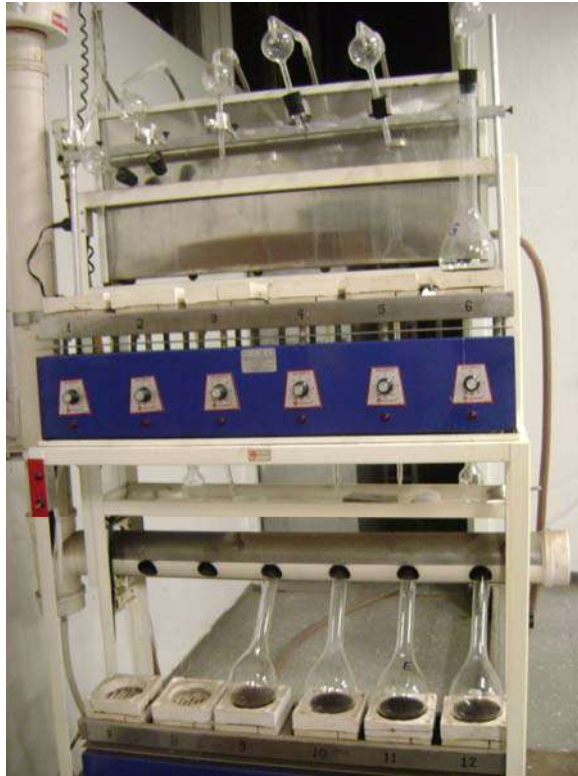


Figura 6: Foto da aparelhagem usada na análise de nitrogênio.

O teor de nitrogênio foi calculado de acordo com a **Equação 1**.

$$\%N = \left(\frac{V_{HCl}^{amostra} - V_{HCl}^{branco}}{m} \right) * 0,1 * 1,4 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$\%N$ = teor de nitrogênio na amostra [% p/p]

$V_{HCl}^{amostra}$ = volume de HCl gasto para titular as amostras de solo [mL]

V_{HCl}^{branco} = volume de HCl gasto para titular o branco [mL]

m = massa de solo amostrada [g]

0,1 = normalidade de HCl

1,4 = fator de conversão

4.2.5. Teor de Fósforo Total

A análise do teor de fósforo total é realizada segundo adaptações feitas na metodologia descrita por Jaramillo (1996).

Primeiramente, mistura-se 13 g de solo com 91 mL de uma solução contendo 0,03 N de fluoreto de amônio (NH_4F) e 0,025 N de HCl, chamada de solução extratora, deixando em repouso a mistura por 24h. Este procedimento tem por finalidade extrair do solo as formas de fósforo facilmente solúveis em meio ácido, assim como grande parte dos fosfatos de cálcio e uma fração dos fosfatos de alumínio e ferro devido à formação de complexos com os íons metálicos quando se encontram em solução ácida. Em geral, esse método permite a obtenção de bons resultados em solos ácidos, neutros e ligeiramente alcalinos (Jaramillo, 1996).

Após o repouso, o extrato obtido é filtrado e 35 mL deste é adicionado em um balão volumétrico de 50 mL, juntamente com 10 mL de uma solução de molibdato vanadato (1 N) e água. Após 10 minutos de repouso, é feita a leitura da absorvância no espectrofotômetro marca HACH modelo DR/2000 (**Figura 7**) no comprimento de onda de 450 nm.



Figura 7: Foto do espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR/2000.

A concentração de fósforo total foi obtida de acordo com curva-padrão previamente preparada, conforme a **Equação 2**, empregando-se KH_2PO_4 como padrão.

$$C_{\text{extrato}} = 35,981 * Abs \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

C_{extrato} = concentração de fósforo total no extrato [$\mu\text{g/L}$]

Abs = absorvância (450 nm)

Coefficiente de correlação da curva padrão = 0,995

O teor de fósforo é então calculado de acordo com a **Equação 3**:

$$P = \frac{C_{\text{extrato}} * V_{\text{extratora}}}{m_{\text{solo}} * 1000} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

P = teor de fósforo no solo [g/Kg]

$C_{extrato}$ = concentração de fósforo total [mg/L]

$V_{extratora}$ = volume utilizado da solução extratora [mL]

m_{solo} = massa de solo [g]

1000 = fator de conversão

4.2.6. Teor de Matéria Orgânica

A análise de matéria orgânica é baseada no método Walkey-Black (1934), adaptada por Jaramillo (1996), pois o método original foi desenvolvido para análises agrícola, considerando apenas a matéria orgânica natural presente no solo, o que fornecia resultados imprecisos para a análise de amostras de solo contendo concentrações de matéria orgânica acrescidas de outras fontes, como no caso da contaminação por combustíveis.

O método consiste na titulação após oxirredução por via úmida, empregando-se o ácido crômico como agente oxidante, sendo este resultante da reação do dicromato de potássio com o ácido sulfúrico. O material utilizado na preparação das amostras é apresentado na **Figura 8**.



Figura 8: Foto da preparação da amostra para análise de matéria orgânica.

O dicromato de potássio residual, que permanece após a reação de oxidação, é titulado com uma solução de sulfato ferroso 0,5 N. Segundo a metodologia, 77% do carbono total da matéria orgânica é oxidado nas condições do ensaio, obtendo-se uma aproximação aceitável do conteúdo de carbono orgânico no solo. Para a conversão de matéria orgânica a carbono, considera-se que 58% da matéria orgânica é formada por carbono orgânico (Jaramillo, 1996). Também é realizado um ensaio em branco para se descontar qualquer carbono orgânico presente nos reagentes.

Para o cálculo do teor de matéria orgânica das amostras de solo são utilizadas as **Equações 4 e 5**.

$$\%MO = V_{Dicromato} * \left(1 - \left(\frac{V_{Amostra}}{V_{Branco}} \right) \right) * K \quad (\text{Equação 4})$$

$$K = N * \left(\frac{0,003}{0,77} \right) * \left(\frac{100}{m} \right) * 1,72 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

- $\%MO$ = teor de matéria orgânica (% p/p)
- $V_{dicromato}$ = volume de dicromato de potássio utilizado [mL]
- $V_{amostra}$ = volume de sulfato ferroso 0,5 N utilizado na titulação da amostra [mL]
- V_{branco} = volume de sulfato ferroso 0,5 N utilizado na titulação do branco [mL]

- 1,72 = fator de conversão do carbono na matéria orgânica
- N = normalidade da solução de dicromato de potássio
- 0,003 = miliequivalente grama do carbono
- m = massa da amostra de solo [g]
- 0,77 = fator de conversão (77% do carbono total da matéria orgânica é oxidado)

4.3. BTEX E PAH

As análises de BTEX e PAH são feitas em laboratório externo, no INNOLAB do Brasil Ltda., e os resultados são enviados através de laudos mostrados em Anexo.

A análise de PAH mede a quantidade de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos, incluindo entre eles o naftaleno e o fenantreno (**Figura 9**), que foram encontrados no solo em quantidades mais significantes. A metodologia utilizada é EPA 8270 (D):2007 e EPA 3550 (C):2007.

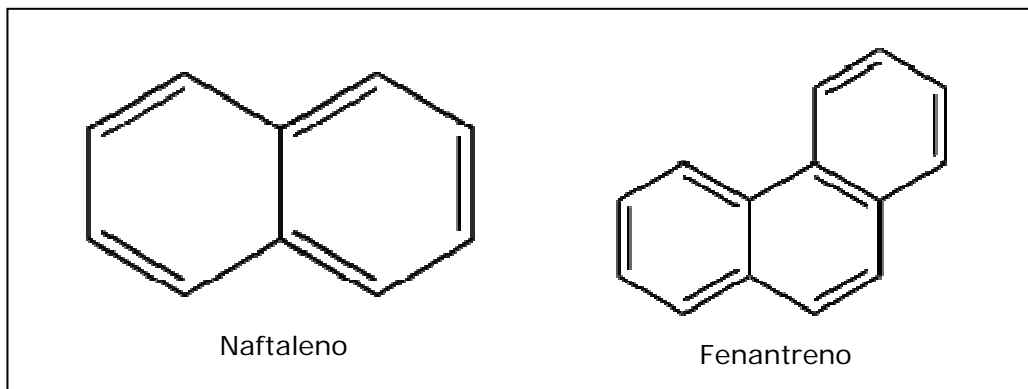


Figura 9: Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos detectados pela análise de PAH.

A análise de BTEX mede a quantidade de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos existente no solo, cujas estruturas moleculares estão representadas na **Figura 10**. A análise foi feita de acordo com a metodologia EPA 8260 (C):2006 e EPA 5021 (A):2003.

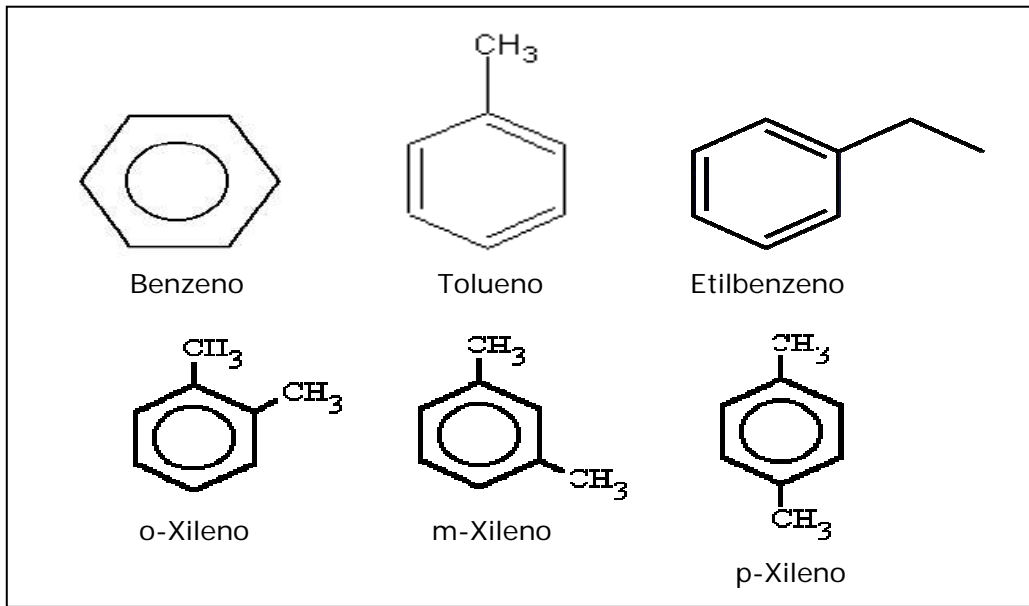


Figura 10: Hidrocarbonetos detectados pela análise de BTEX.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem por objetivo apresentar os resultados dos experimentos feitos, bem como os cálculos efetuados e os valores esperados para cada parâmetro analisado, além de discorrer a respeito dos resultados obtidos.

Deve-se ressaltar que o crescimento dos microorganismos é grandemente afetado pelas condições físicas e químicas do ambiente onde se encontram, sendo que estas podem influir positivamente ou negativamente de acordo com o microorganismo em questão, por isso a importância do acompanhamento dos diversos parâmetros estudados.

5.1. ANÁLISE QUALITATIVA DE MICROORGANISMOS

Para dar prosseguimento ao estudo de caso proposto, o ponto de partida foi analisar a existência de microorganismos no solo com a capacidade de degradar combustíveis (hidrocarbonoclasticos). Uma vez constatada, não foi feita mais nenhuma análise a respeito da quantificação e das espécies existentes, pois o objetivo é justamente aproveitar a população nativa, independente de qual seja, proporcionando condições para o seu crescimento e consequente consumo do material orgânico.

A existência de microorganismos capazes de degradar óleo ficou evidente com o resultado obtido com o ensaio feito, como pode ser verificado na **Figura 11**.

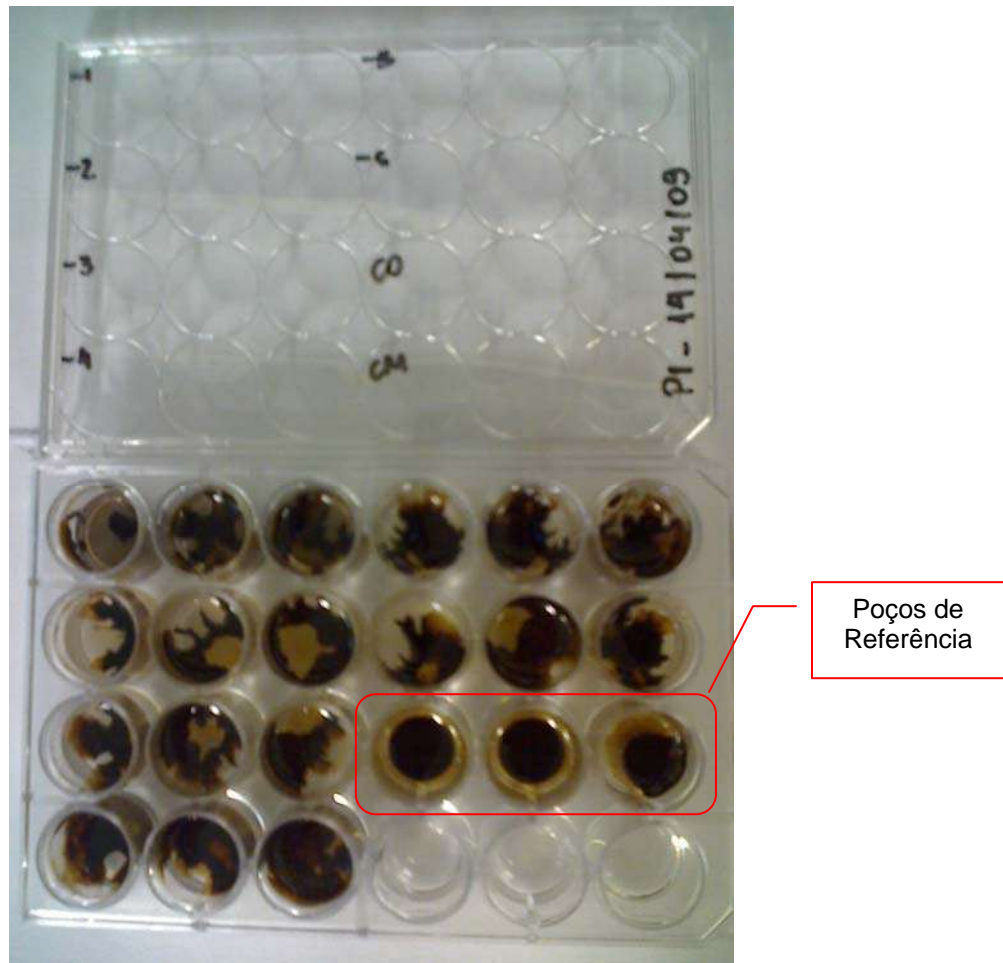


Figura 11: Foto do resultado do ensaio para verificação da existência de microorganismos capazes de degradar o óleo.

Comparando-se os poços completos com os poços de referência que contêm apenas o óleo, pode-se observar que houve degradação em grande parte dos poços, indicando a presença de microorganismos no solo capazes de degradar o óleo.

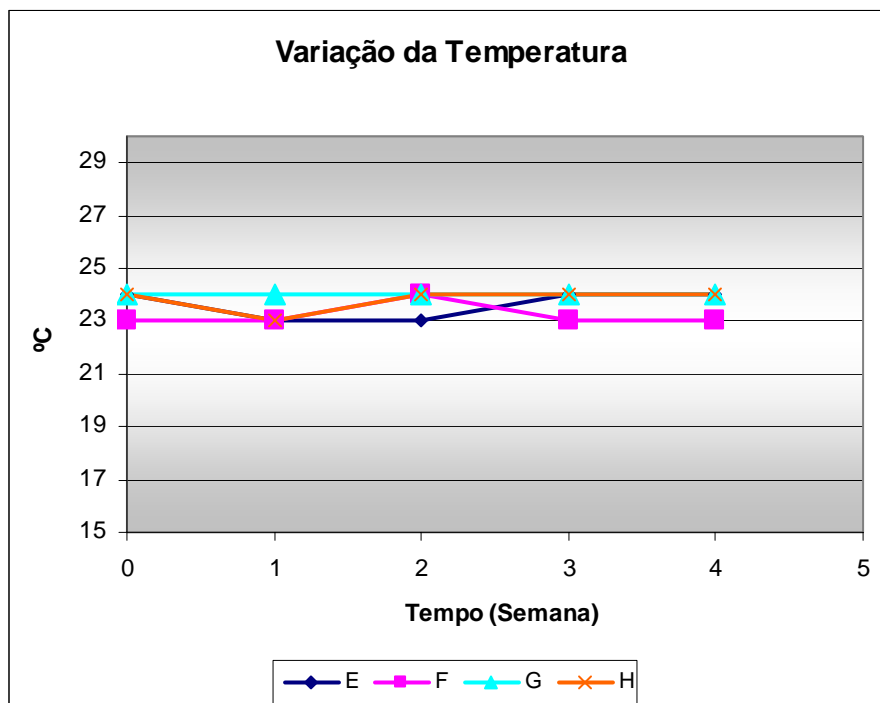
5.2. TEMPERATURA

A temperatura corresponde a um dos principais fatores ambientais que influenciam o desenvolvimento bacteriano. Na medida em que há um aumento da temperatura, as reações químicas e enzimáticas na célula tendem a tornar-se mais rápidas, acelerando a taxa de crescimento. Entretanto, em determinadas temperaturas inicia-se o processo de desnaturação de proteínas e ácidos nucleicos, inviabilizando a sobrevivência celular (Kyaw, 2009).

Assim, todos os microorganismos apresentam uma faixa de temperatura onde se desenvolvem plenamente. Nessa faixa de temperatura pode-se determinar as temperaturas mínima, ótima e máxima, para cada microorganismo. A temperatura máxima provavelmente reflete os processos de desnaturação mencionados acima, enquanto os fatores que determinam a temperatura mínima ainda não são bem conhecidos, embora certamente a fluidez da membrana seja um dos fatores determinantes destes níveis térmicos baixos.

Para a realização dos experimentos optou-se por manter os biorreatores em temperatura ambiente de modo a verificar a possibilidade de realizar um futuro tratamento *in situ*, e, neste caso, torna-se bastante complicado a manipulação da variável temperatura *in loco*.

Durante o período que decorreu os experimentos, a temperatura média ficou na faixa de 24°C, com pode ser observado na **Figura 12**.



E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

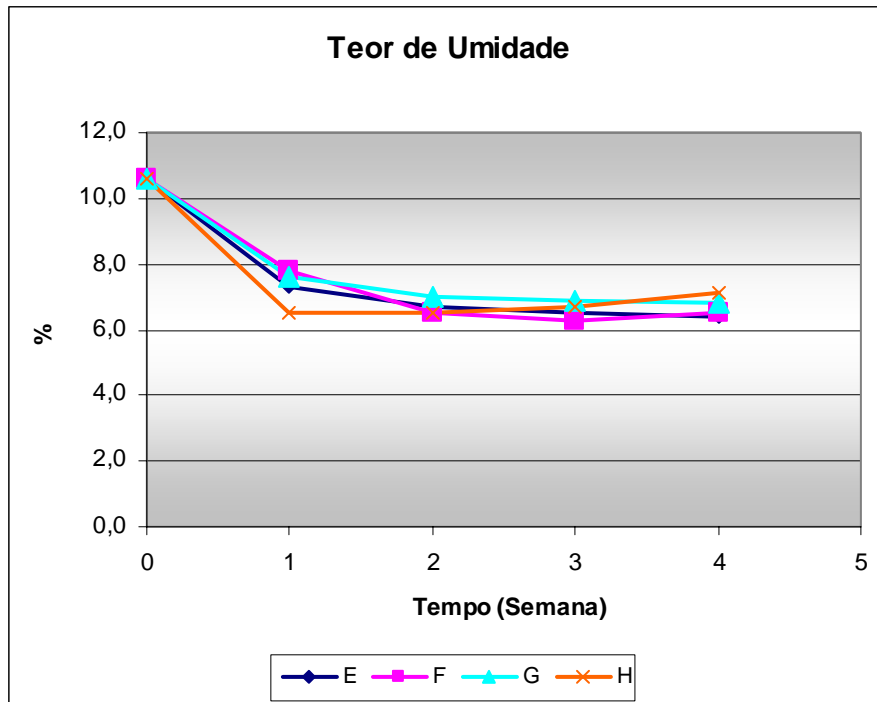
Figura 12: Acompanhamento da temperatura ao longo dos experimentos.

5.3. TEOR DE UMIDADE TOTAL

O acompanhamento da umidade é importante, pois a água presente no meio é um fator essencial e determinante para o crescimento microbiano. Assim, para tratamentos utilizando microorganismos, normalmente utiliza-se valores de umidade entre 50% e 90% da capacidade de retenção do solo. Porém, é usual corrigir o valor da umidade para 70%, pois é um valor intermediário entre o solo seco e o solo muito encharcado, uma vez que uma baixa umidade prejudica o crescimento microbiano e valores de umidade mais elevados impossibilitam uma boa aeração do solo (Baptista, 2003).

No caso do solo estudado, o valor correspondente a 70% da capacidade de retenção do solo é uma umidade de 10,6%. Mas, no momento de preparo dos biorreatores, o solo encontrava-se com uma umidade de 5,9%, correspondendo a um valor baixo de umidade. Portanto, foram feitas correções na umidade do solo de todos os biorreatores de forma a alcançar o valor desejado.

Na **Figura 13**, é apresentado o monitoramento da umidade ao longo das quatro semanas de experimento. Pode-se notar que na primeira semana ocorreu uma queda mais acentuada no teor de umidade de todos os reatores e, nas semanas decorrentes, o teor de umidade manteve-se praticamente constante entre 6,5 e 7,0%, indicando que foi atingida a estabilidade do meio.



E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 13: Monitoramento da umidade dos Biorreatores.

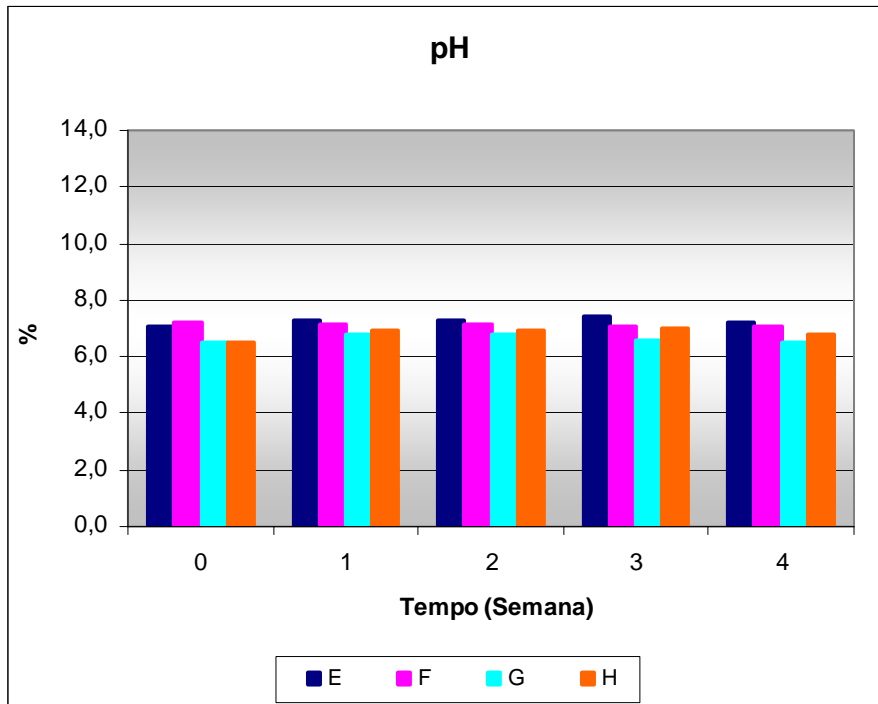
5.4. PH

O pH dos ambientes naturais encontra-se geralmente em uma faixa entre 5 e 9, o que comporta o crescimento de diversos tipos de microorganismos (Kyaw, 2009).

No caso dos microorganismos degradadores da matéria orgânica responsável pela contaminação do solo, a maior eficiência ocorre quando o pH é ajustado para valores próximos à neutralidade (Pala, 2002).

A análise preliminar do solo mostrou um valor do pH igual a 6,5. Por isto, o pH dos reatores E e F foi corrigido com uma quantidade suficiente de carbonato de cálcio para deixá-lo mais próximo da neutralidade, ou seja, igual a 7,0. Não foi feito qualquer ajuste no pH dos reatores G e H, pois a proposta é interferir o mínimo possível nesses dois reatores. Na **Figura 14** pode ser observado o acompanhamento do pH ao longo das quatro semanas de

experimento. Pode-se notar que não houve uma variação significativa desta variável com o tempo.



E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 14: Acompanhamento do pH dos Biorreatores.

5.5. ANÁLISE DE FÓSFORO

Os resultados analíticos iniciais de fósforo para os biorreatores podem ser vistos na **Tabela 7**.

Tabela 7 – Resultado da análise inicial do fósforo presente no solo.

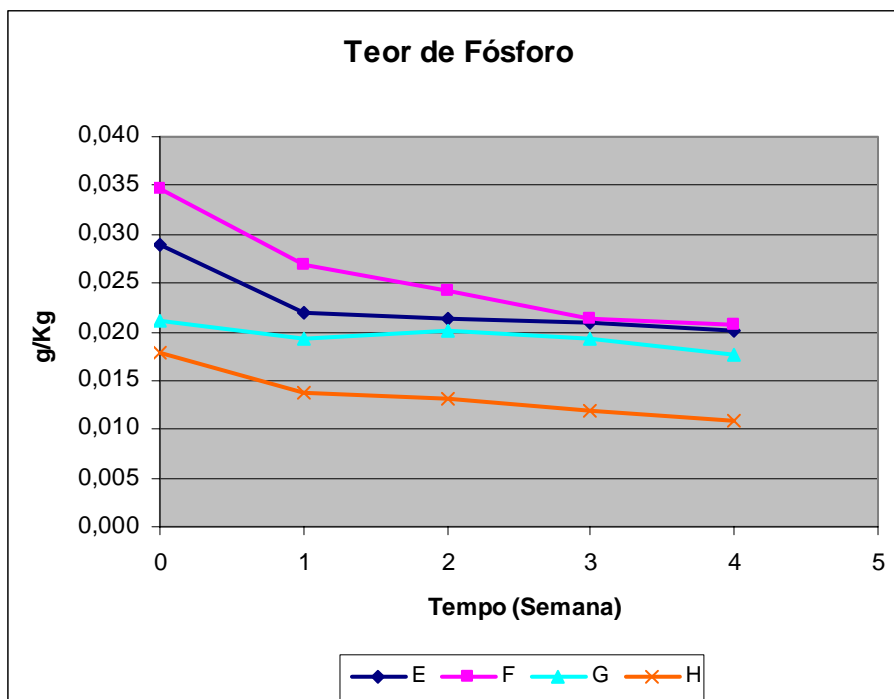
Análise inicial de Fósforo	
Amostra	Teor de P ppm
E	28,88
F	34,58
G	21,12
H	17,90

Os biorreatores E e F sofreram correção de fósforo com o intuito de ajustar os valores para teores em torno de 30 ppm, pois, segundo Jaramillo, este valor corresponde a um solo rico em fósforo. Já os biorreatores G e H não sofreram qualquer adição de nutrientes.

Vale ressaltar a importância de não se adicionar grandes quantidades de fósforo ao solo, uma vez que, conforme descrito por Morgan & Watkinson (1990), elevadas concentrações de nutrientes podem causar efeito inibitório na atividade microbiana prejudicando a biodegradação dos contaminantes derivados do petróleo.

O fósforo foi adicionado sob a forma de fertilizante NPK, ou seja, fertilizante que contém na composição nitrogênio, fósforo e potássio, cuja fração de fósforo era de 14 g de P para 100 g de fertilizante. Como em cada biorreator foi colocado 450 g de solo, então a quantidade de fertilizante adicionada foi 0,0601 g de forma a se alcançar 30 ppm de fósforo nos reatores E e F.

As análises de acompanhamento do fósforo ao longo das quatro semanas de experimentos podem ser analisadas através da **Figura 15**.

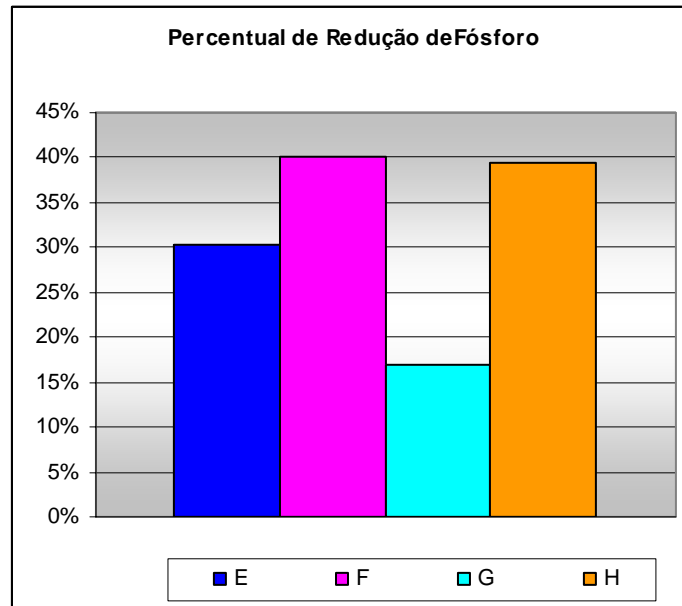


E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 15: Resultados das análises de fósforo para cada biorreator.

Com auxílio do gráfico, pode ser observado que o teor de fósforo teve um comportamento decrescente, indicando atividade microbiana em todos os reatores, inclusive nos biorreatores G e H que não receberam dose de fertilizante.

A **Figura 16** apresenta o percentual de redução de fósforo total para cada biorreator. Pode-se observar que o biorreator G teve um percentual de redução bem abaixo da média dos outros biorreatores, o que era esperado, uma vez que este reator não teve adição de fósforo. Porém, o biorreator H, que também não teve adição de nutrientes, apresentou um percentual de redução próximo ao do biorreator F e maior do que o do E, indicando que, neste caso, o valor inicial de fósforo não interferiu na sua taxa de consumo.



E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 16: Percentual de redução de fósforo para cada biorreator.

5.6. ANÁLISE DE NITROGÊNIO

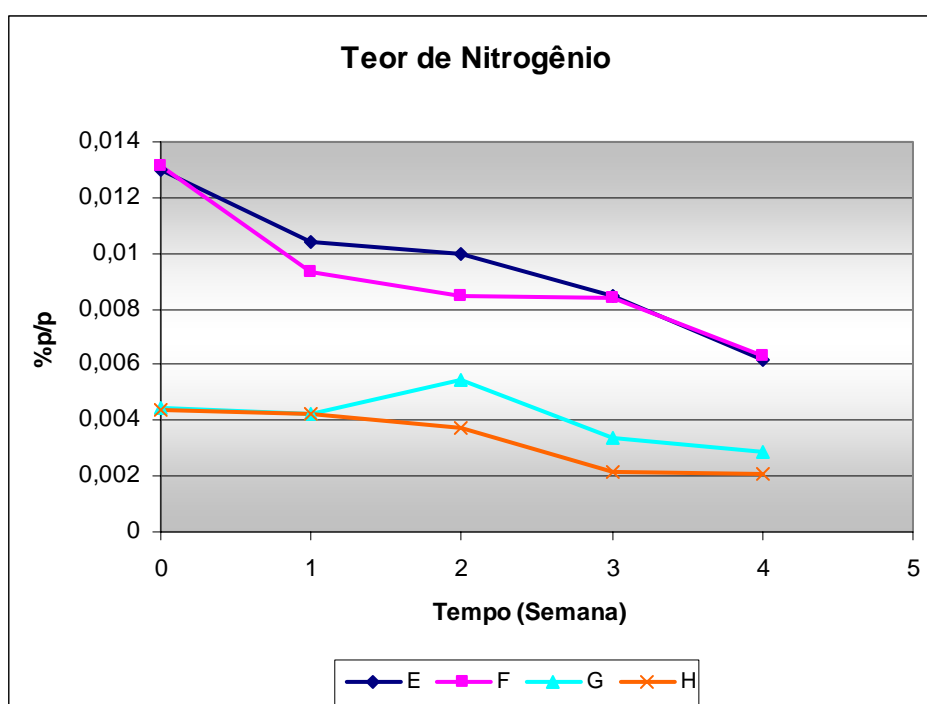
Os resultados das análises iniciais de nitrogênio para os quatro biorreatores estão expostos na **Tabela 8**. Para estas análises, já havia sido feita a adição de nitrogênio aos reatores E e F.

Tabela 8: Resultados da análise preliminar de nitrogênio no solo.

Análise inicial de Nitrogênio	
Amostra	Teor de N (% p/p)
E	0,0130
F	0,0131
G	0,0045
H	0,0044

A quantidade de fertilizante NPK adicionada aos biorreatores E e F foi calculada baseando-se na concentração de fósforo presente no solo e na concentração de fósforo desejada, uma vez que os microorganismos têm sua atividade limitada pelo fósforo e não pelo nitrogênio (Baptista, 2003). Assim, a quantidade de nitrogênio adicionada aos biorreatores ficou condicionada ao valor calculado para o ajuste do fósforo.

Os resultados das análises do teor de nitrogênio feitas semanalmente, ao longo do período de experimento, estão expostos na **Figura 17**.

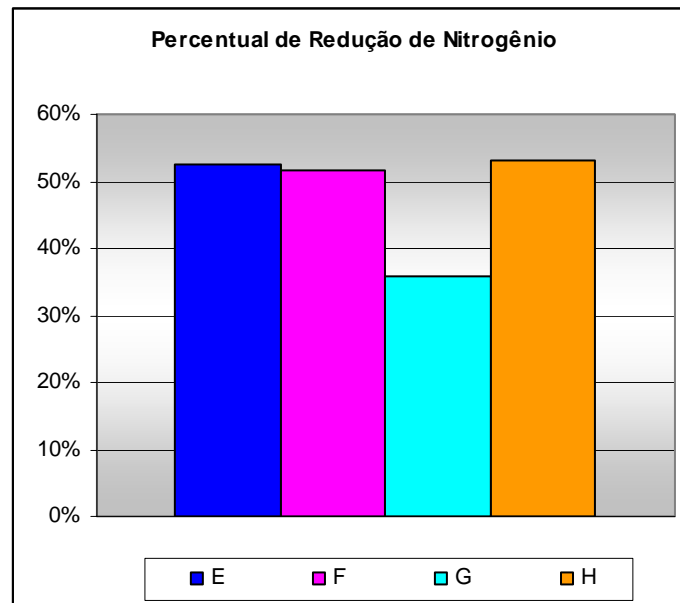


E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 17: Resultados das análises de nitrogênio para cada biorreator.

Pode ser observado que, de um modo geral, a tendência do nitrogênio foi decrescer ao longo dessas quatro semanas de experimento. Esse comportamento era o esperado uma vez que os microorganismos consomem nitrogênio como fonte de nutriente.

Na **Figura 18** pode ser analisado o percentual de redução de nitrogênio ao fim das semanas de experimento.



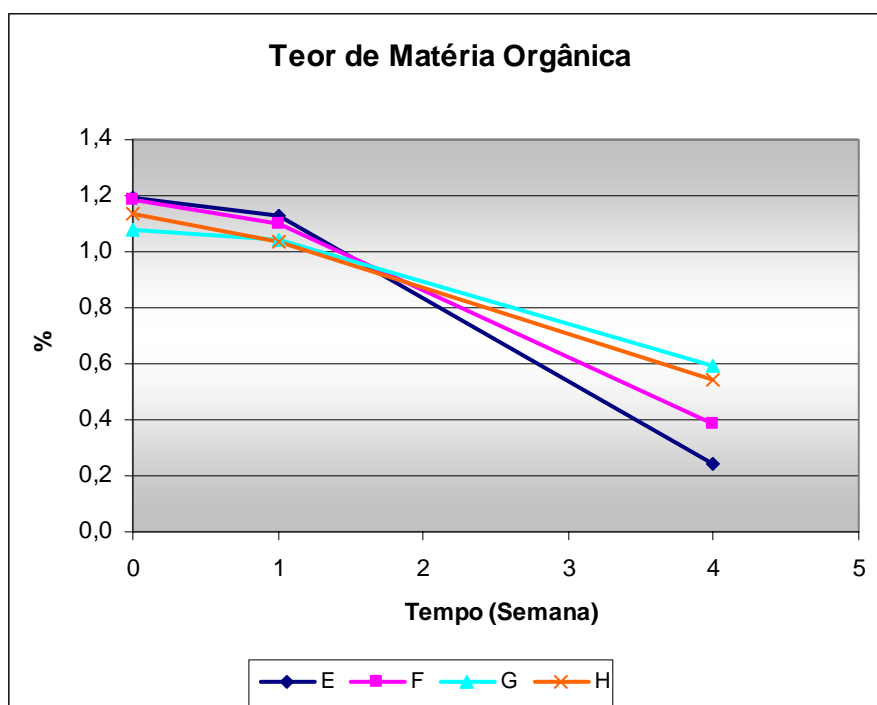
E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 18: Percentual de redução de nitrogênio para cada biorreator.

Da mesma forma que ocorreu com o fósforo, pode ser observado que, no caso do biorreator G, o percentual de redução total de nitrogênio também ficou bem abaixo da média dos outros biorreatores, que apresentaram um percentual de redução um pouco maior que 50%. Já o biorreator H apresentou um rendimento próximo aos do E e F, sendo que estes últimos receberam nutrientes.

5.7. ANÁLISE DE MATÉRIA ORGÂNICA

Foram realizadas as análises de matéria orgânica no início, na primeira semana e no final do experimento, como pode ser visto na **Figura 19**.



E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 19: Resultados das análises do teor de matéria orgânica para cada biorreator.

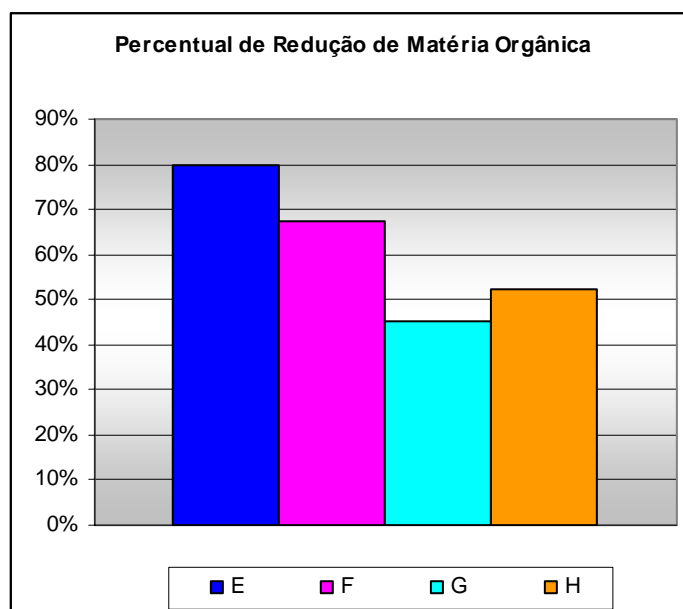
Nesta análise de matéria orgânica realizada, são contabilizadas todas as fontes de carbono orgânico, e não somente aqueles provenientes da contaminação por combustíveis. A partir da **Figura 19**, pode ser observado que a quantidade de matéria orgânica diminuiu consideravelmente, mas não pode se dizer ao certo qual tipo de matéria orgânica foi degradada. Por isto, foram realizadas as análises de BTEX e PAH para complementar o estudo, como será visto.

Através da **Figura 19** também se pode observar que na primeira semana houve uma pequena redução da matéria orgânica. Isto pode se dever ao fato dos microorganismos ainda estarem na fase Lag, ou seja, na fase de adaptação ao meio, e por isto não consomem com intensidade a matéria orgânica disponível.

A **Figura 20** expõe o percentual de matéria orgânica degradada. Pode-se observar que os biorreatores G e H, que não receberam adição de

nutrientes, tiveram o menor percentual de redução de matéria orgânica, inclusive o biorreator G foi o que teve o menor percentual entre todos, confirmando os resultados obtidos para o nitrogênio e para o fósforo, indicando que neste biorreator a atividade microbiana foi menor que nos demais.

Observando a **Figura 20**, pode-se dizer que a adição de nutrientes e o ajuste do pH influenciaram de forma significativa para uma maior degradação da matéria orgânica presente no meio, pois os reatores E e F, que sofreram correções, apresentaram percentual de redução acima de 65%, chegando a 80% no biorreator E, enquanto que os reatores G e H, que não sofreram correção, apresentaram uma redução percentual de cerca de 50%.



E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 20: Percentual de redução de matéria orgânica para cada biorreator.

5.8. ANÁLISE DE BTEX E PAH

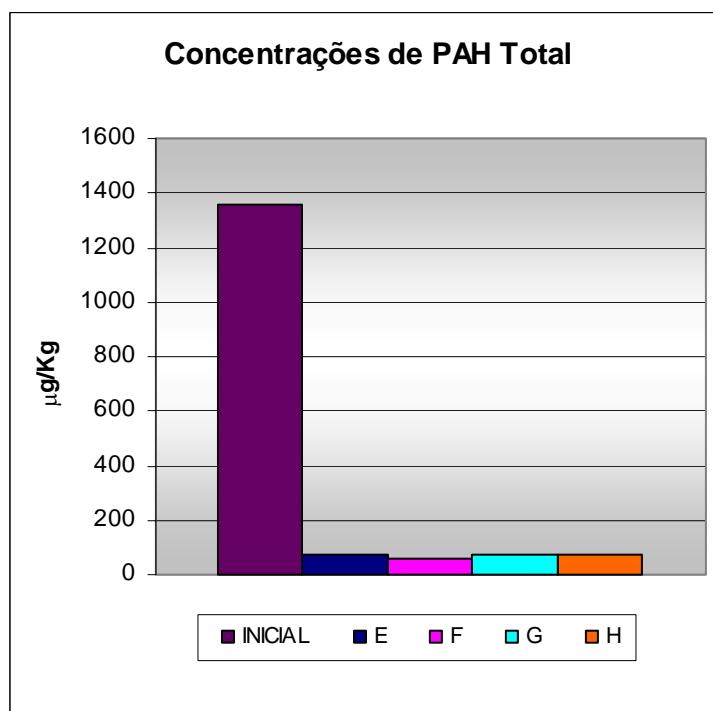
Os resultados obtidos nas análises de BTEX e PAH estão expostos na **Tabela 9**. Foram feitas análises do solo inicial (ASPA-01) e do solo final para os biorreatores E (ASPA-03), F (ASPA-04), G (ASPA-05) e H (ASPA-06). Os laudos encontram-se em Anexo.

Tabela 9: Resultados obtidos com as análises de BTEX e PAH.

BTEX / PAH (µg/kg)					
PARÂMETRO	INICIAL	FINAL			
		E	F	G	H
Benzeno	43,50	1,50	1,60	3,20	1,30
Etilbenzeno	537,90	2,40	2,50	5,30	1,60
Tolueno	88,70	2,60	2,10	4,90	1,70
Xilenos	692,20	7,00	6,70	16,10	4,70
PAH Total	1360,00	70,00	60,00	70,00	70,00

Através desta tabela pode-se observar que a decomposição da matéria orgânica proveniente de derivados de petróleo, principalmente da gasolina, foi bastante eficiente reduzindo as concentrações de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno a valores em torno de 5 ppb.

Nas **Figuras 21 a 25**, fica bastante evidente a diminuição dos compostos contaminantes do solo.



E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 21: Concentrações de PAH total inicial do solo e finais dos biorreatores.

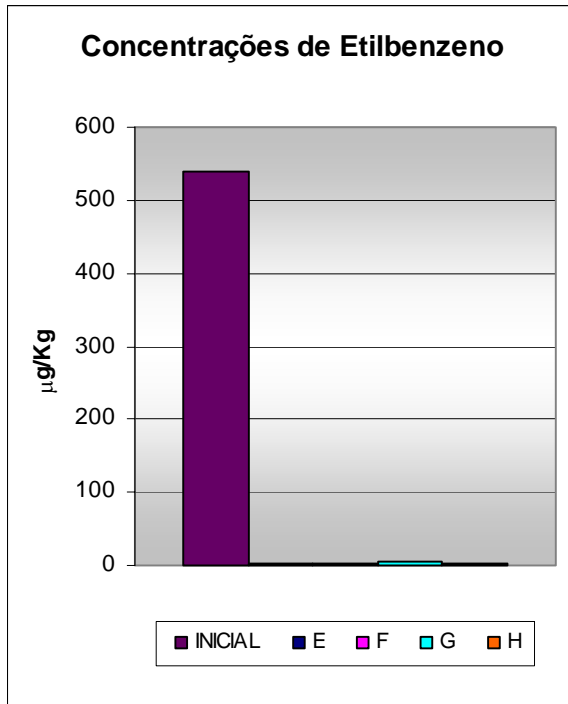


Figura 22 – Concentrações de Etilbenzeno inicial do solo e finais dos biorreatores.

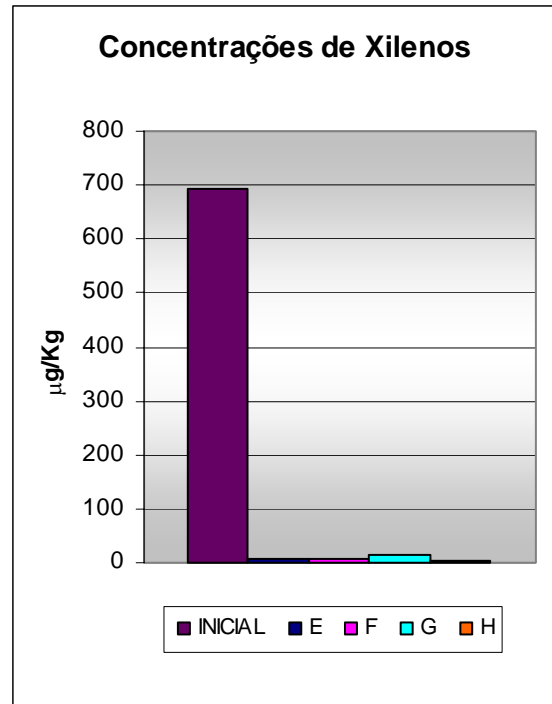


Figura 23 – Concentrações de Xilenos inicial do solo e finais dos biorreatores.

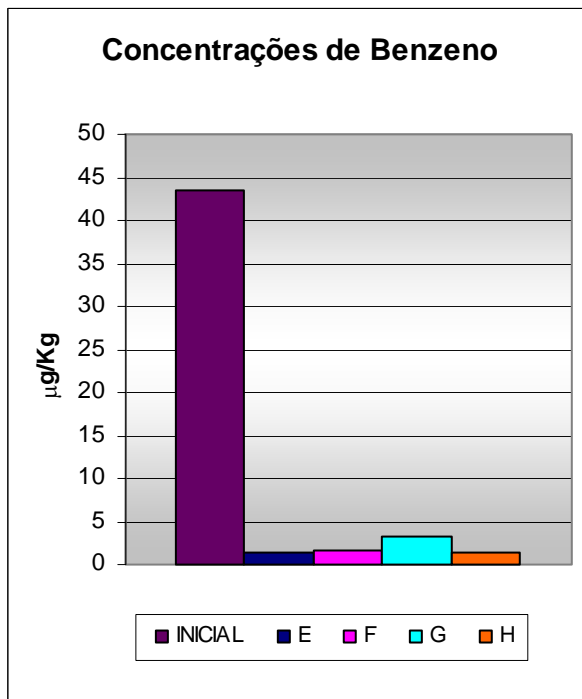


Figura 24 – Concentrações de Benzeno inicial do solo e finais dos biorreatores.

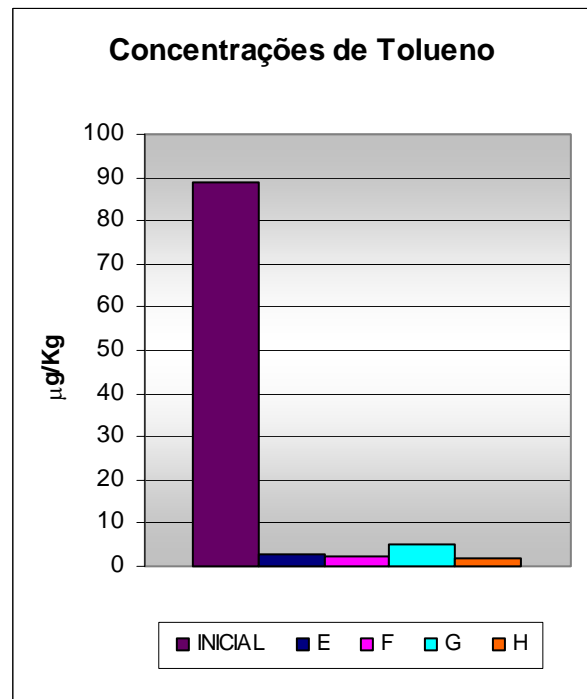
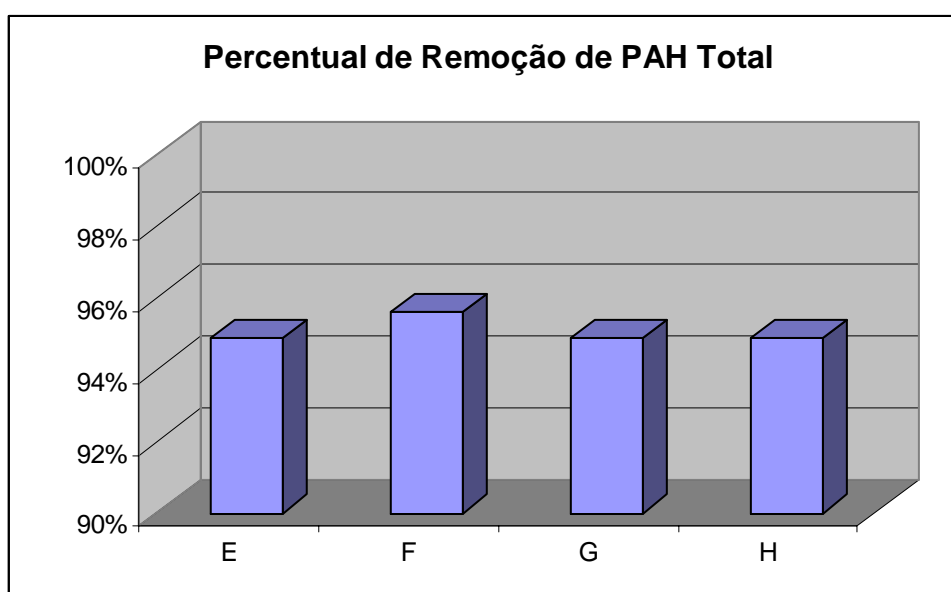


Figura 25 – Concentrações de Tolueno inicial do solo e finais dos biorreatores.

Pode ser observado que menor eficiência de remoção ocorreu no biorreator G, resultado em conformidade com as demais análises analíticas realizadas. Alguns fatores podem ter contribuído para os diferentes teores de remoção de matéria orgânica nos biorreatores, como por exemplo, o grau de compactação do solo dentro dos biorreatores e a heterogeneidade da amostra analisada (Baptista, 2003).

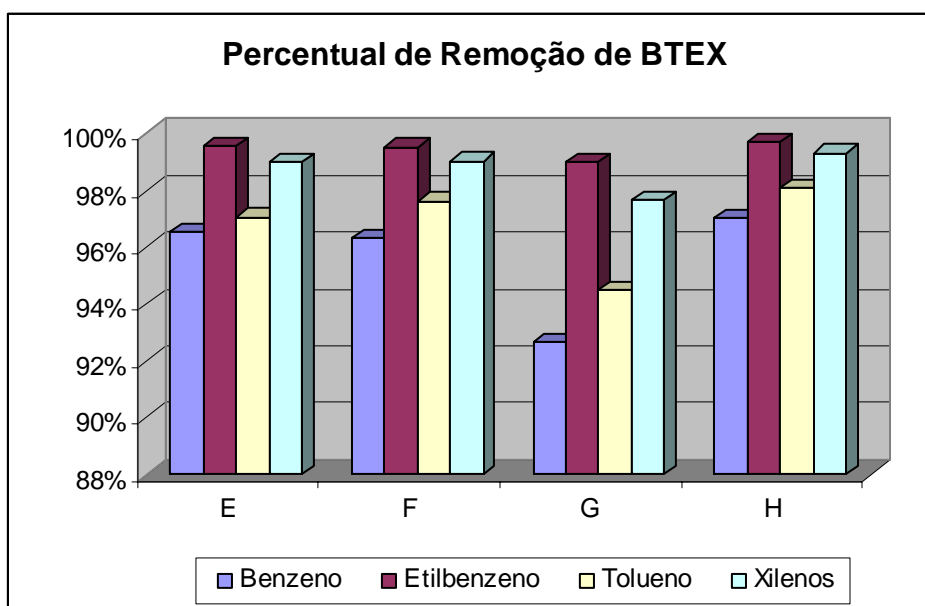
Através da **Figura 26** pode ser observado o percentual de remoção de PAH total, cujos valores ficaram em torno de 95% para todos os biorreatores.



E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 26: Percentual de redução de PAH para cada biorreator.

Na **Figura 27** estão expostos os percentuais de remoção de BTEX para os biorreatores. Pode-se observar que o reator G obteve o menor percentual de remoção para os quatro compostos analisados e o biorreator H teve eficiência bem parecida com os biorreatores E e F.



E e F: Ajuste de Nutrientes, Umidade e pH.
G e H: Ajuste de Umidade

Figura 27: Percentual de redução de BTEX para cada biorreator.

Ao longo dos experimentos foram utilizados dois sistemas de aeração, um para o par de biorreatores E e F, e o outro para os biorreatores G e H. Pode-se observar que todos os parâmetros analisados ficaram em concordância para os biorreatores E e F. Porém, os resultados dos biorreatores G e H diferiram bastante na maioria das análises feitas. Um episódio que pode ter ocorrido neste sistema de aeração G e H é o ar ter encontrado caminho preferencial, passando mais ar pelo reator H em detrimento do G. Dessa forma, houve uma maior estimulação no reator H do que em todos os outros e o reator G ficou com carência de ar, e por isto, a atividade microbiana neste reator foi prejudicada, resultando assim em um menor percentual de degradação da matéria orgânica, o que inclui o PAH e BTEX.

Tendo em vista os resultados obtidos, pode-se dizer que todos os biorreatores tiveram um decaimento do teor de matéria orgânica bastante considerável. Sendo assim, pode-se dizer que ajustando a umidade e a aeração, para este solo, já seria suficiente para se obter um bom resultado na remediação.

6. CONCLUSÃO

Tendo em vista os experimentos realizados, conclui-se que a adição de nutrientes não se mostrou tão determinante nos resultados finais, uma vez que todos os biorreatores obtiveram uma boa eficiência de remoção dos contaminantes estudados independente das correções feitas. Com isto, pode-se concluir que provavelmente o oxigênio seja um fator limitante para a degradação dos contaminantes orgânicos, oriundos da gasolina, presentes na área impactada em questão.

Assim sendo, para remediação *ex situ* deste solo, uma aeração adequada seria suficiente para um bom resultado no tratamento. Uma sugestão para aplicação *in situ* seria a técnica de remediação *Air Sparging* que, como descrito, disponibilizaria oxigênio no solo. Evidente que mais estudos devem ser feitos, uma vez que o *scale up* nem sempre é linear, pois para a aplicação em larga escala outras considerações devem ser avaliadas.

Em adição ao estudo realizado, foram pesquisadas técnicas químicas para a adição de oxigênio no solo *in situ*, e uma sugestão encontrada foi o ORC[®] (*Oxygen Release Compound*) que é um peróxido de magnésio especialmente formulado para liberar oxigênio puro, durante um longo período, de maneira controlada no subsolo (Clean Environment, 2009).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 13784:2006 – Detecção de vazamentos em postos de serviço.

BAPTISTA, S. J.; 2003. Seleção das melhores condições de biodegradação de petróleo em solo argiloso. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro. EQ/UFRJ.

BAPTISTA, S. J.; 2009. Metodologia Para Análise de Solo. Rio de Janeiro. EQ/UFRJ.

BOOPATHY, R.; 2000. Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresource Technology, Chicago, v.74, n.1, p.63-67.*

CARVALHO, D. D.; Barros. D.; Oliveira V.; Santana M. F. E.; 2008. Caracterização ambiental dos postos de revenda de combustíveis no Rio de Janeiro. Artigo apresentado no XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.

CETESB. Site da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acessado em: 02/08/2009.

CLEAN. Site da Clean Environment Brasil. Disponível em: <http://www.clean.com.br>. Acessado em: 11/09/2009.

CORSEUIL, H. X.; 1997. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: O problema é grave?. *Revista da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.*

CRUZ, F.; 2006. Remediação de solos contaminados por gasolina. Dissertação de Monografia. Porto Alegre. UFRGS.

DENNER, E.C.; Rizzo, A.C.L.; 2003. Avaliação do uso de produtos comerciais no processo de Biodegradação do petróleo em solo. Disponível em:

http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XI_jic_2003/06_Denner_JI_C_2003. Acessado em 03/09/2009.

EPA U. S.; 1996. Site da Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www.epa.gov/nscep>. Acessado em: 21/08/2009.

FURTADO, M.; 2005. Remediação de solos. Para afastar o perigo que se esconde nos subterrâneos das grandes cidades, meios legais e econômicos devem fomentar obras de descontaminação. *Revista Química e Derivados*.

GAIOTI, N.; Remediação de áreas contaminadas com óleo e gasolina. Disponível em: <http://www.webartigos.com/articles/17498/1/remediacao-de-areas-contaminadas-com-oleo-e-gasolina/pagina1.html>. Acessado em: 25/06/2009.

INEA. Site do Instituto Estadual Ambiente. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br>. Acessado em: 28/08/2009.

JARAMILLO, I. R.; 1996. Fundamentos teóricos-práticos de temas selectos de la ciencia del suelo. Universidade Autónoma Metropolitana, México.

KHAN, F.I.; Husain T.; Hejazi R.; 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, v.71, p.95–122.

KYAW, C. M.; Crescimento microbiano. Disponível em: <http://www.unb.br/ib/cel/microbiologia/crescimento/crescimento.html>. Acessado em: 25/06/2009.

MACHADO, K. M. G.; 1998. Biodegradação de pentaclorofenol por fungos basidiomicetos lignocelulolíticos em solos contaminados com resíduos industriais. Tese de Doutorado. Instituto de Biociências, Unesp.

MINDRISZ, C. A.; 2006. Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares por combustíveis fósseis. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. USP.

NADIM, F.; Hoag, G.E., Liu, S.; Carley, R.j.; Zack, P.; 1999. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.26,p. 169–178.

NETTO, C. N.; Baldessar, F.; Luca, L.A.; 2005. Estudo qualitativo de segurança em postos revendedores de combustíveis. Dissertação de Projeto de Final de Curso. Universidade Estadual de Ponta Grossa.

OLIVEIRA, E.; 1992. Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos de Tanques de Armazenamento Subterrâneo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP, 112p.

PALA, D. M.; 2002. Estudo de biorremediação de solo impactado por petróleo. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ.

SILVA, L.R.; Ferreira M.M.C.; 2003. Estudo do coeficiente de partição octanol-água de bifenilas (PCB's) utilizando parâmetros topológicos. *Química Nova*, v.26, n.3.

SINDICOM. Site do Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes. Disponível em: <http://www.sindicom.com.br>. Acessado em 03/09/2009.

SPILBORGHS, M. C. F.; 1997. Biorremediação de aquífero contaminado com hidrocarboneto. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. USP.

TECNOHIDRO; 2001. Site da TECNOHIDRO. Disponível em: www.tecnohidro.com.br. Acessado em: 07/08/2009.

TIBURTIUS, E.R.L., Zamora, P.P., Leal, E.S.; 2004. Contaminação de águas por BTX e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, v 27, n 3, p 441-446.

TIBURTIUS, E.R.L.; 2008. Remediação de solos e águas contaminadas por compostos orgânicos voláteis (BTX), utilizando processos Fenton e lavagens com biosurfactantes. Dissertação de Doutorado. Curitiba. UFPR.179p.

VIEIRA, S. A.; 1994. Avaliação do desempenho de *Pseudomonas* na presença de gasolina. Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. EQ/UFRJ.

ANEXO

LAUDOS LABORATORIAIS

INNOLAB DO BRASIL S.A.



Laboratório de Ensaio acreditado
pela Cgcre/Inmetro de acordo com
a ABNT NBR ISO/IEC 17025.



Boletim de Ensaio

Pág. 1 de 1

Resp. Téc.: **Carina Casal**

Emitido em: **25.08.2009**

Lab-nº: **09/2435A**

Análise em amostras de solo

Cliente : Haztec - RJ
Endereço : Rua Escobar, nº 60
São Cristóvão - Rio de Janeiro - RJ
Localização do Projeto : Rio de Janeiro/RJ
Data da Coleta : 14.08.2009
Entrega das amostras : 14.08.2009
Início dos ensaios/extração : 14.08.2009
Término dos ensaios : 25.08.2009

Projeto : Posto Amor
Gerente do Projeto : Felipe Rocha

INNOLAB do Brasil Ltda.
Rua Sacadura Cabral - 236
Saúde - Rio de Janeiro - RJ
Cep. 20221-161
CNPJ. 04.183.043/0001-00
Tel. (21) 3509-1750
Fax (21) 2233-4621

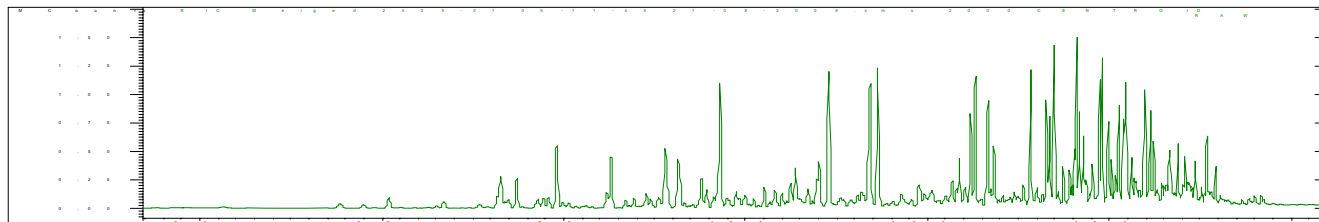
Parâmetro	ASPA-01 (µg/kg)	L.Q (µg/kg)	L.D. (µg/kg)
-----------	--------------------	----------------	-----------------

BTEX

Benzeno	43,5	1,0	0,1
Tolueno	88,7	1,0	0,1
Etilbenzeno	537,9	1,0	0,1
m,p-Xilenos	42,3	1,0	0,1
o-Xileno	649,9	1,0	0,1
Total	1362,3		

Diluição (N.º de vezes) -

ASPA-01



Padrões de Controle Analítico – PCA (Surrogate)

Taxa de Recuperação (Faixa de Aceitação: 70-130%)
(%)

2,5 Dibromotolueno


88

FM-004-L3A – Rev.00 18/02/2009– Apr. FEV/09

Observações

1. Ref. Método – EPA 8260 (C):2006/ EPA 5021 (A):2003
2. Nos ensaios são utilizados padrões rastreáveis ao SI (Sistema Internacional de Medidas).
3. Foram utilizados Brancos de Controle conforme metodologia informada conferido


José Antônio Pires de Mello
Diretor
B. Sc, Eng. Quim. e Quim. Industrial
CRQ – 03311142 CREA - 791006469


CARINA SANTOS CASAL
Chefe Laboratório
Químico
CRQ - 03251114



Laboratório de Ensaio acreditado
pela Cgcre/Inmetro de acordo com
a ABNT NBR ISO/IEC 17025.



Boletim de Ensaio

Pág. 1 de 2

Resp. Téc.: **Carina Casal**

Emitido em: **25.08.2009**

Lab-nº: **09/2435B**

Análise em amostras de solo

Cliente : Haztec - RJ
Endereço : Rua Escobar, n° 60
São Cristóvão - Rio de Janeiro - RJ
Localização do Projeto : Rio de Janeiro/RJ
Data da Coleta : 14.08.2009
Entrega das amostras : 14.08.2009
Início dos ensaios/extração : 18.08.2009
Término dos ensaios : 25.08.2009

INNOLAB do Brasil Ltda.
Rua Sacadura Cabral - 236
Saúde - Rio de Janeiro - RJ
Cep. 20221-161
CNPJ. 04.183.043/0001-00
Tel. (21) 3509-1750
Fax (21) 2233-4621

Projeto : Posto Amor
Gerente do Projeto : Felipe Rocha

Parâmetro	ASPA-01 (mg/kg)	L.Q. (mg/kg)	L.D. (mg/kg)
PAH			
Naftaleno	1,31	0,010	0,005
Acenaftileno	nd	0,010	0,005
Acenafteno	0,02	0,010	0,005
Fluoreno	0,01	0,010	0,005
Fenantreno	0,02	0,010	0,005
Antraceno	nd	0,010	0,005
Fluoranteno	<0,01	0,010	0,005
Pireno	<0,01	0,010	0,005
Benzo(a)antraceno	nd	0,010	0,005
Criseno	nd	0,010	0,005
Benzo(b)fluoranteno	nd	0,010	0,005
Benzo(k)fluoranteno	nd	0,010	0,005
Benzo(a)pireno	nd	0,010	0,005
Indeno(123-cd)pireno	nd	0,010	0,005
Dibenzo(a,h)antraceno	nd	0,010	0,005
Benzo(ghi)perileno	nd	0,010	0,005
Total	1,36		
Quantidade de amostra (g)	30		
Diluição (N.º vezes)	-		

conferido



Laboratório de Ensaio acreditado
pela Cgcre/Inmetro de acordo com
a ABNT NBR ISO/IEC 17025.



Boletim de Ensaio

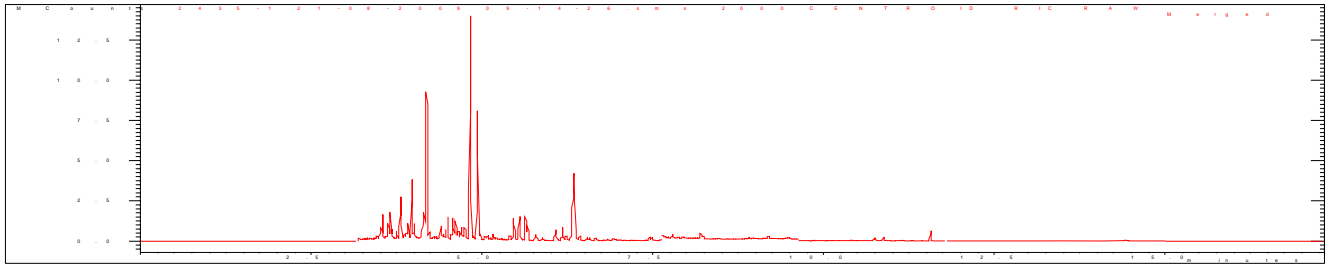
Pág. 2 de 2

Resp. Téc.: **Carina Casal**

Emitido em: **25.08.2009**

Lab-nº: **09/2435B**

ASPA-01



Padrões de Controle Analítico – PCA (Surrogate)


Taxa de Recuperação (Faixa de Aceitação: 70-130%)
(%)


Terfenil D14	90
Perileno D12	85

FM-004-L3A – Rev.00 18/02/2009– Apr. FEV/09

Observações

1. Ref. Método – EPA 8270 (D):2007 / EPA 3550 (C):2007
2. Nos ensaios são utilizados padrões rastreáveis ao SI (Sistema Internacional de Medidas).
3. Foram utilizados Brancos de Controle conforme metodologia informada conferido


José Antônio Pires de Mello
Diretor
B. Sc, Eng. Quím. e Quím. Industrial
CRQ – 03311142 CREA - 791006469


CARINA SANTOS CASAL
Chefe Laboratório
Químico
CRQ - 03251114



Laboratório de Ensaio acreditado
pela Cgcre/Inmetro de acordo com
a ABNT NBR ISO/IEC 17025.



Boletim de Ensaio

Pág. 1 de 2

Resp. Téc.: **Carina Casal**

Emitido em: **25/08/2009**

Lab-nº: **09/2437A**

Análise em amostras de solo

Cliente : Cia Brasileira de Petróleo Ipiranga
Endereço : Avenida do Estado, n° 2950
Prosperidade - São Caetano do Sul - SP
Localização do Projeto : Rio de Janeiro / RJ
Data da Coleta : 14/08/2009
Entrega das amostras : 14/08/2009
Início dos ensaios/extração : 14/08/2009
Término dos ensaios : 25/08/2009

INNOLAB do Brasil Ltda.
Rua Sacadura Cabral - 236
Saúde - Rio de Janeiro - RJ
Cep. 20221-161
CNPJ. 04.183.043/0001-00
Tel. (21) 3509-1750
Fax (21) 2233-4621

Projeto : Posto Amor
Gerente do Projeto : Felipe Rocha / Marilene Teixeira

Parâmetro	ASPA-03 (µg/kg)	ASPA-04 (µg/kg)	ASPA-05 (µg/kg)	ASPA-06 (µg/kg)	L.Q (µg/kg)	L.D. (µg/kg)
-----------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	----------------	-----------------

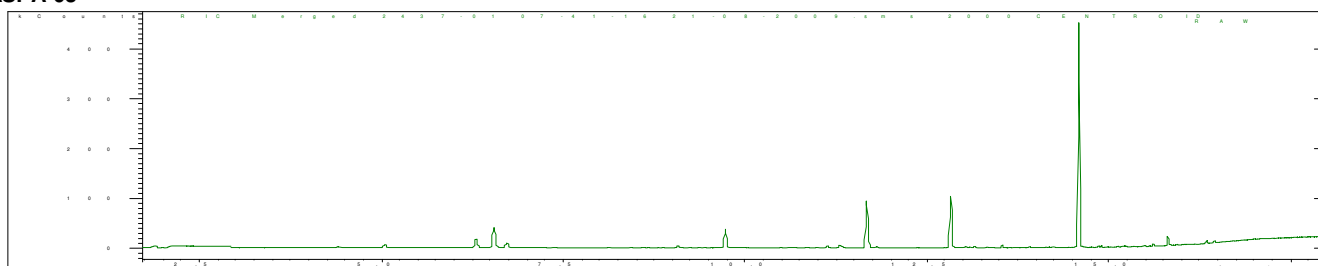
BTEX

Benzeno	1,5	1,6	3,2	1,3	1,0	0,1
Tolueno	2,6	2,1	4,9	1,7	1,0	0,1
Etilbenzeno	2,4	2,5	5,3	1,6	1,0	0,1
m,p-Xilenos	5,0	5,0	12,4	3,7	1,0	0,1
o-Xileno	2,0	1,7	3,7	1,0	1,0	0,1
Total	13,5	12,9	29,5	9,3		

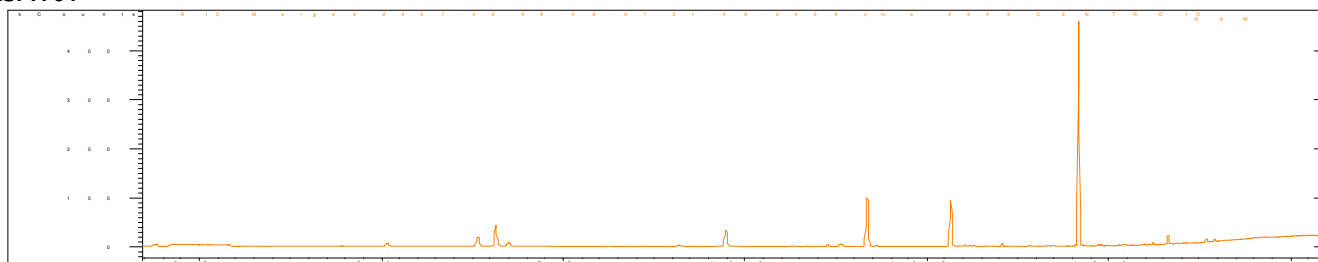
Diluição (Nº vezes)

- - - -

ASPA-03



ASPA-04



Conferido (F)



Laboratório de Ensaio acreditado
pela Cgcre/Inmetro de acordo com
a ABNT NBR ISO/IEC 17025.



Boletim de Ensaio

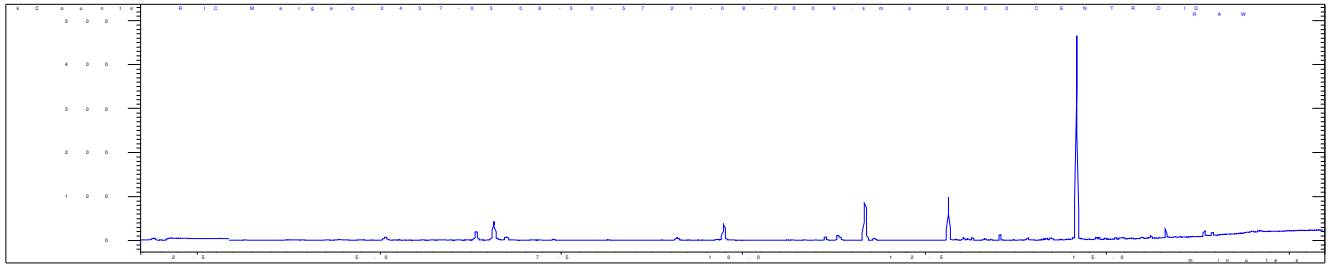
Pág. 2 de 2

Resp. Téc.: **Carina Casal**

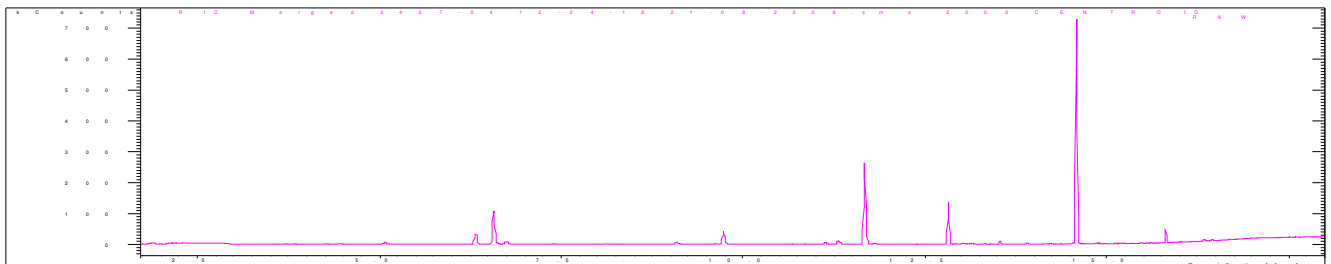
Emitido em: **25/08/2009**

Lab-nº: **09/2437A**

ASPA-05



ASPA-06



Padrões de Controle Analítico – PCA (Surrogate)

Taxa de Recuperação (Faixa de Aceitação: 70-130%)
(%)

2,5 Dibromotolueno


128

FM-004-L3A – Rev.00 18/02/2009– Apr. FEV/09

Observações

1. Ref. Método – EPA 8260 (C):2006/ EPA 5021 (A):2003
2. Nos ensaios são utilizados padrões rastreáveis ao SI (Sistema Internacional de Medidas).
3. Foram utilizados Brancos de Controle conforme metodologia informada conferido (F)


José Antônio Pires de Mello
Diretor
B. Sc, Eng. Quím. e Quím. Industrial
CRQ – 03311142 CREA - 791006469


CARINA SANTOS CASAL
Chefe Laboratório
Químico
CRQ - 03251114



Laboratório de Ensaio acreditado
pela Cgcre/Inmetro de acordo com
a ABNT NBR ISO/IEC 17025.



Boletim de Ensaio

Pág. 1 de 3

Resp. Téc.: **Carina Casal**

Emitido em: **25/08/2009**

Lab-nº: **09/2437B**

Análise em amostras de solo

Cliente : Cia Brasileira de Petróleo Ipiranga
Endereço : Avenida do Estado, n° 2950
Prosperidade - São Caetano do Sul - SP
Localização do Projeto : Rio de Janeiro / RJ
Data da Coleta : 14/08/2009
Entrega das amostras : 14/08/2009
Início dos ensaios/extração : 18/08/2009
Término dos ensaios : 25/08/2009

INNOLAB do Brasil Ltda.
Rua Sacadura Cabral - 236
Saúde - Rio de Janeiro - RJ
Cep. 20221-161
CNPJ. 04.183.043/0001-00
Tel. (21) 3509-1750
Fax (21) 2233-4621

Projeto : Posto Amor
Gerente do Projeto : Felipe Rocha / Marilene Teixeira

Parâmetro	ASPA-03 (mg/kg)	ASPA-04 (mg/kg)	ASPA-05 (mg/kg)	ASPA-06 (mg/kg)	L.Q (mg/kg)	L.D. (mg/kg)
PAH						
Naftaleno	0,05	0,04	0,05	0,05	0,010	0,005
Acenaftileno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Acenafteno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Fluoreno	nd	nd	<0,01	<0,01	0,010	0,005
Fenantreno	0,02	0,02	0,02	0,02	0,010	0,005
Antraceno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Fluoranteno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,010	0,005
Pireno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,010	0,005
Benzo(a)antraceno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Criseno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Benzo(b)fluoranteno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Benzo(k)fluoranteno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Benzo(a)pireno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Indeno(123-cd)pireno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Dibenzo(a,h)antraceno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Benzo(ghi)perileno	nd	nd	nd	nd	0,010	0,005
Total	0,07	0,06	0,07	0,07		
Quantidade de amostra (g)	30	30	30	30		
Diluição (N.º vezes)	-	-	-	-		

Conferido (F)



Laboratório de Ensaio acreditado
pela Cgcre/Inmetro de acordo com
a ABNT NBR ISO/IEC 17025.



Boletim de Ensaio

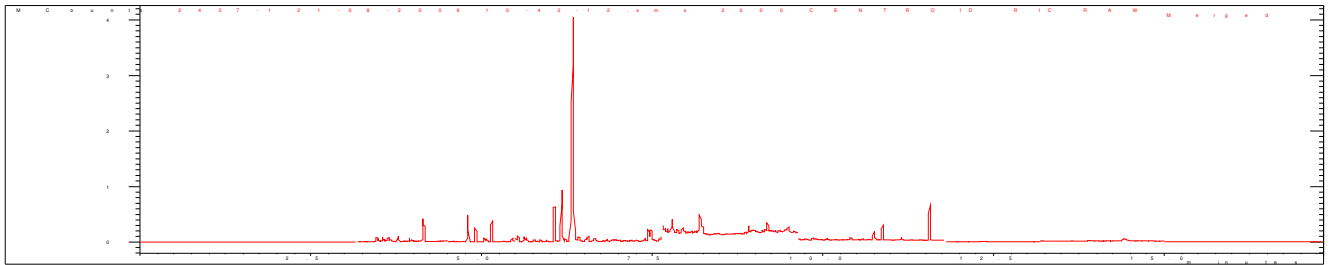
Pág. 2 de 3

Resp. Téc.: **Carina Casal**

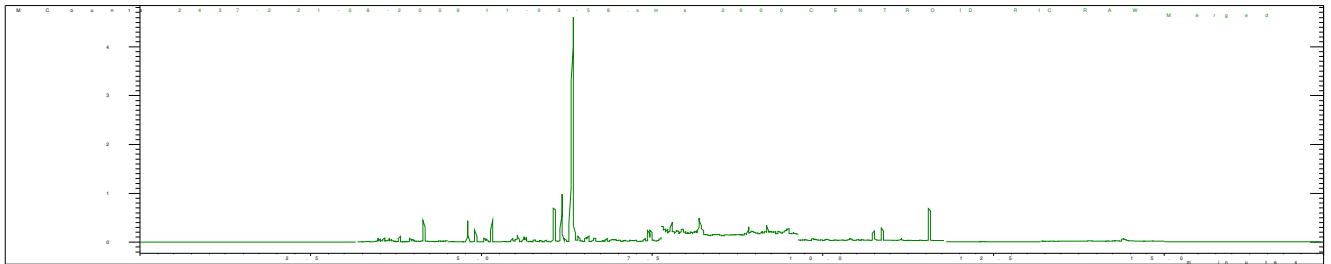
Emitido em: **25/08/2009**

Lab-nº: **09/2437B**

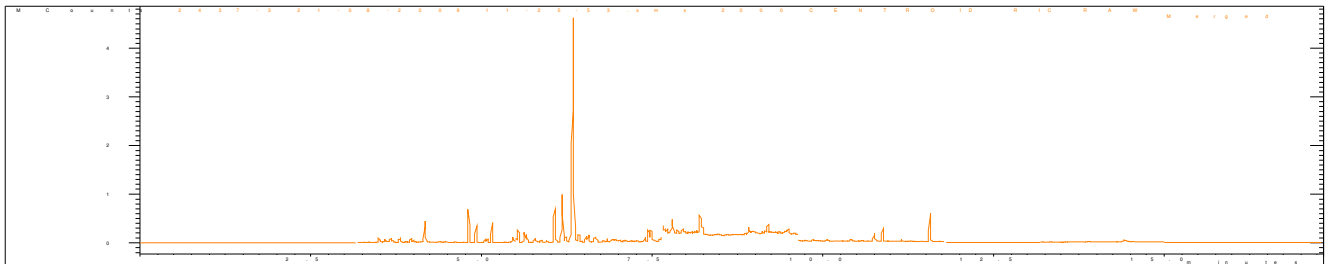
ASPA-03



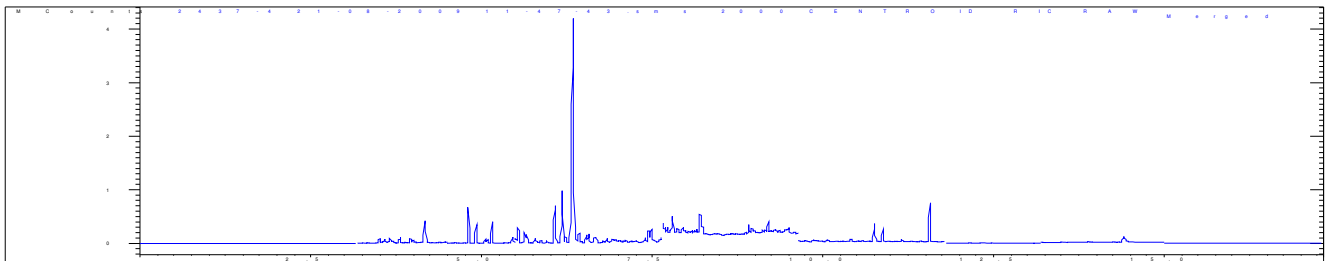
ASPA-04



ASPA-05



ASPA-06





Laboratório de Ensaio acreditado
pela Cgcre/Inmetro de acordo com
a ABNT NBR ISO/IEC 17025.



Boletim de Ensaio

Pág. 3 de 3

Resp. Téc.: **Carina Casal**

Emitido em: **25/08/2009**

Lab-nº: **09/2437B**

Padrões de Controle Analítico – PCA (Surrogate)

Taxa de Recuperação (Faixa de Aceitação: 70-130%)
(%)


Terfenil D14	76
Perileno D12	80

FM-004-L3A – Rev.00 18/02/2009– Apr. FEV/09

Observações

1. Ref. Método – EPA 8270 (D):2007 / EPA 3550 (C):2007
2. Nos ensaios são utilizados padrões rastreáveis ao SI (Sistema Internacional de Medidas).
3. Foram utilizados Brancos de Controle conforme metodologia informada conferido


José Antônio Pires de Mello
Diretor
B. Sc, Eng. Quím. e Quím. Industrial
CRQ – 03311142 CREA - 791006469


CARINA SANTOS CASAL
Chefe Laboratório
Químico
CRQ - 03251114