

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUIMICA

JULIETE NATHÁLIA PEREIRA

**ANÁLISE COMPARATIVA DE MÉTODOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM
ÓLEO DIESEL: UM ESTUDO DE CASO APLICADO EM ÁREA INDUSTRIAL NO OESTE DO PARÁ**

São Paulo, SP
2020

JULIETE NATHÁLIA PEREIRA

**ANÁLISE COMPARATIVA DE MÉTODOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM
ÓLEO DIESEL: UM ESTUDO DE CASO APLICADO EM ÁREA INDUSTRIAL NO OESTE DO PARÁ**

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antônio Bertolo.

São Paulo, SP
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Pereira, Juliete Nathália

Análise comparativa de métodos de remediação de solo contaminado com óleo diesel: um estudo de caso aplicado em área industrial no Oeste do Pará.

/ J. N. Pereira -- São Paulo, 2020.

64 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Contaminação de Solo 2.Óleo Diesel 3.Fitorremediação 4.Lavagem do Solo 5.Biorremediação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico esse trabalho, fruto de muitas mãos, a todos aqueles simples seres que se dedicam, através de pequenas ações, a construir um futuro melhor e mais sustentável, se melhorando a cada dia e sendo a mudança que deseja no mundo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, à espiritualidade maior, a meus pais e minha irmã, por não me deixarem desistir nos momentos mais difíceis dessa jornada e sempre estarem ao meu lado em todos os momentos e decisões.

A todos os meus amigos e colegas de profissão que tive a honra de conhecer nesse MBA. Muitos ficarão numa lista de contatos que um dia irá se perder. Outros, somente na memória. Mas alguns, muito queridos e especiais, vieram para ficar. Em especial, Leonéia de Lima, Jubal Cabral Filho, Luis Alberto de Oliveira Santos e Bertha de A. M. Montabone de Oliveira: vocês são inspiração para mim, um exemplo a ser seguido todos os dias. Sou muito grata por cada palavra de suporte, motivação e esperança. Sem vocês, nada seria o mesmo nesse MBA. Leverei para sempre vocês em meu coração e bons pensamentos.

À minha querida amiga de apartamento Fabiana de C. Cortez Santos, que sempre me deu apoio, chocolate e motivação quando mais precisava nesses 2 anos de muito estudo e trabalho.

Aos coordenadores do Curso de MBA – GAC, por se ajustarem às particularidades de seus alunos, sem deixar a qualidade do ensino de lado. E ao meu orientador, prof. Dr. Reginaldo Antônio Bertolo, pelas instruções e dedicação perante esse trabalho.

Finalmente, à empresa mineradora da cidade de Juruti-PA que, gentilmente, disponibilizou os dados do estudo de caso que enriqueceram esse trabalho. Em especial, à Engenheira de Controle Ambiental responsável pelo projeto, pela parceria e disponibilidade em ajudar, esclarecer dúvidas e se manter sempre aberta à discussão. Meus sinceros agradecimentos.

“Ventana sobre la utopía

Ila está en el horizonte —dice Fernando Birri—. Me acerco dos pasos, ella se aleja dos pasos. Camino diez pasos y el horizonte se corre diez pasos más allá. Por mucho que yo camine, nunca la alcanzaré. ¿Para qué sirve la utopía? Para eso sirve: para caminar.” (GALEANO, 1993)

RESUMO

PEREIRA, Juliete Nathália. Análise comparativa de métodos de remediação de solo contaminado com óleo diesel: um estudo de caso aplicado em área industrial no Oeste do Pará. 2020. 64 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

O presente estudo permeia uma revisão teórico-comparativa de três diferentes macro-técnicas de remediação aplicadas a solo contaminado com óleo diesel (lavagem de solo, biorremediação e fitorremediação). Foi objeto dessa pesquisa um estudo de caso de remediação de uma área contaminada devido a um incidente ocorrido em 2014 em Juruti-PA, onde, na ocasião, os métodos de tratamento utilizados foram a fitorremediação com gramíneas da espécie *Brachiaria brizantha*, associada à lavagem física (por água de chuva) do solo. Estas ações foram monitoradas por três campanhas de amostragem conduzidas pela empresa: uma em 2016 para caracterização da contaminação e duas outras em 2018 e 2019 para acompanhamento da evolução do tratamento. Os objetivos principais deste trabalho foram discutir as vantagens e desvantagens de cada método em comparação à eficiência do sistema de tratamento utilizado no estudo de caso. A análise de literatura permitiu compilar as vantagens e desvantagens de cada método, comparativamente entre si. Com isso, verificou-se que muitas dessas técnicas são estudadas separadamente, mas podem ser usadas de forma consorciada para se otimizar o processo de remediação. Ainda, verificou-se que muitas vezes esses estudos consorciados não são objetos de pesquisa aplicada em campo. Os resultados prévios de monitoramento realizado no estudo de caso demonstraram que houve uma redução significativa dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo, cerca de 74% entre 2017 e 2018 e mais 98% entre 2018 e 2019. A análise dos resultados preliminares permitiu concluir que métodos concomitantes podem se complementar e, portanto, reduzir o tempo de adaptação das plantas e microorganismos e, portanto, acelerar o processo de remediação da área. Soma-se a isso o fato de que as técnicas foram implementadas a baixo custo e com recursos já existentes na empresa, o que torna seu estudo e réplica em outros casos viável e interessante. Por fim, verificou-se que há algumas oportunidades de melhoria no estudo no que tange a sistematização das amostragens para considerar a distribuição da contaminação como não homogênea (variáveis regionalizadas). Isso é importante para melhorar a representatividade dos resultados analíticos (quantidade de amostras coletadas). Ainda, a avaliação da possibilidade de se analisar parâmetros em laboratório que sejam comparáveis com os Valores Orientadores da legislação brasileira é recomendada.

Palavras-chave: Contaminação de Solo. Óleo Diesel. Fitorremediação. Lavagem do Solo. Biorremediação.

ABSTRACT

PEREIRA, Juliete Nathália. Comparative analysis of methods for remediation of soil contaminated with heavy oil: a case study in an industrial area on West of Para state, Brazil. 2020. 64 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

This work is a theoretical-comparative review of three different macro techniques applied for treating soil contaminated with diesel (soil washing/flushing, bioremediation, and phytoremediation). A case study was included about a remediation project of a 2014's contaminated area in Juruti-PA, North of Brazil, where the methods of treatment system used was compound of phytoremediation with grasses of the *Brachiaria brizantha* sp. associated with the physical washing (promoted naturally by rainwater) of the soil. This treatment was monitored through three sampling campaigns: one, in 2016, to characterize the contamination and two others, in 2018 and 2019, to monitor the treatment evolution. The main goals of this research were to discuss and compare the pros and cons of each method and to evaluate the efficiency of the treatment system used in the case study. The scientific literature review allowed to compile and compare the main advantages and disadvantages of these treatment methods. Then, it was verified that many of these techniques are studied and tested separately but can be used in a combined manner in order to optimize the remediation process. Additionally, many of these studies are not applied on field tests. Preliminary results from lab analysis showed that there was a significant reduction in Total Petroleum Hydrocarbons, around 74% between 2017 and 2018 and over 98% between 2018 and 2019. These analyses and its comparison with the paper review allowed to conclude that these associated methods can complement each other and reduce the time for plants and microorganisms to adapt to the new conditions and, therefore, accelerate the process of the site remediation. Furthermore, the techniques were implemented at low cost and using resources already available on site, which allows replication and is feasible. Lastly, some opportunities for improvement were identified on the study regarding the sampling systematization to consider the contamination distribution as non-homogeneous (regionalized variables). This is important to improve the representativeness of the analytical results. Also, it is recommended that the laboratory parameters analyses for future studies are supported by Reference Values of Brazilian legislation in order to allow comparison between them.

Keywords: Soil Contamination, Diesel Oil, Phytoremediation, Soil Washing, Bioremediation.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

adm	Admensional (variável)
ANA	Atenuação Natural Acelerada
ANM	Atenuação Natural Monitorada
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
cmc	concentração micelar crítica
CNT	Confederação Nacional do Transporte
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
COH	Contaminantes Orgânicos Hidrofóbicos
DD	Decisão da Diretoria
EPI	Equipamento de Proteção Individual
GAC	Gerenciamento de Áreas Contaminadas
HAVs	Hidrocarbonetos Aromáticos Voláteis
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPR	Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
LNAPL	<i>Light Non-Aqueous Phase Liquid</i> (Fase Líquida Não-Aquosa Leve)
MCNR	Mistura Complexa Não Resolvida
NAPL	<i>Non-Aqueous Phase Liquid</i> (Fase Líquida Não-Aquosa)
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
O ₂	Oxigênio gasoso
pH	Potencial Hidrogeniônico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RAMEB	<i>Randomly Methylated β-cyclodextrin</i> (ciclodextrina aleatoriamente metilada)
SEMA	Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Naturais
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental Norte Americana)
VI _s	Valores de Intervenção
VO _s	Valores Orientadores
VP _s	Valores de Prevenção
VRQ _s	Valores de Referência de Qualidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS.....	12
3 METODOLOGIA.....	13
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
4.1 Características do Petróleo, Óleo Diesel e seus Potenciais Impactos	15
4.1.1 Efeitos sobre o meio e microorganismos	17
4.1.2 Efeitos sobre os seres vivos	18
4.2 Técnicas de Remediação Aplicadas a Áreas Contaminadas com Óleo Diesel	19
4.2.1 Lavagem do Solo	19
4.2.2 Biorremediação	22
4.2.2.1 Atenuação Natural Monitorada	26
4.2.2.2 Bioestimulação	27
4.2.2.3 Biomagnificação	28
4.2.2.4 Landfarming	29
4.2.2.5 Biopilhas	31
4.2.3 Fitorremediação	32
4.3 Legislação Federal e Local Sobre o Tema	35
4.4 Caracterização da Área – Estudo de Caso em Juruti-PA	39
4.4.1 Localização da Área de Estudo e Meio Físico	39
4.4.2 Meio Biótico e Antrópico	41
4.5 Remediação Aplicada na Área de Estudo e Resultados Parciais de Monitoramento	43
4.5.1 Histórico da Contaminação	43
4.5.2 Análise de Alternativas, Descrição da Técnica Escolhida e sua Implementação ⁷	44
4.5.3 Resultados Parciais do Monitoramento e Evolução da Remediação	45
5 RESULTADOS E ANÁLISE	48
6 CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS.....	55
ANEXO A – ÁREAS DE INFLUÊNCIA DIRETA E INDIRETA DO EMPREENDIMENTO DO ESTUDO DE CASO.....	61
ANEXO B – MAPA DE GEOLOGIA DA ÁREA DE JURUTI	62
ANEXO C – MAPA DE SOLOS DA REGIÃO DE JURUTI	63
ANEXO D – MAPA DE VEGETAÇÃO E USO DO SOLO EM JURUTI.	64

1 INTRODUÇÃO

Dentre os principais usos do óleo diesel e outros combustíveis derivados de petróleo destacam-se os geradores de energia elétrica, veículos rodoviários, marítimos e ferroviários (BRASIL, 2016). Esses usos reforçam a importância desse composto no contexto do transporte brasileiro, visto que, de acordo com dados da Confederação Nacional do Transporte (CNT, 2019), a maior parte da matriz de transporte no Brasil é desbalanceadamente rodoviária: em torno de 61% do total de cargas transportadas, englobando as modalidades aéreo, aquaviário, duto viário e ferroviário, e 95% do transporte de pessoas.

A questão de contaminação de solos e água subterrânea por derivados de petróleo é uma problemática que data de muitos anos e traz efeitos adversos sérios aos seres vivos e ao meio ambiente. A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (em inglês, US EPA - *United States Environmental Protection Agency*) reportou em seu último relatório (ESTADOS UNIDOS, 2019) que quase 551.000 vazamentos foram confirmados desde 1984 em todo o país. No Brasil, dados como esse não são sistematicamente levantados para todas as etapas da produção do petróleo ou não são fáceis de compilar. Entretanto, para se ter dimensão da problemática, segundo dados reportados à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) sobre incidentes de Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural (BRASIL, 2020), dos 2.944 acidentes relacionados a vazamentos, derramamentos ou perdas de contenção, 1.278, ou 43,41%, envolviam o petróleo ou o diesel.

Quando se trata de locais com potenciais de contaminação de solos e água subterrânea por esses compostos na distribuição e armazenamento, dados da ANP (BRASIL, 2019) mostram que, até o fim de 2018, havia mais de 40.000 postos de revenda de derivados do petróleo em operação no país. Desses, 6 dos 27 estados concentram mais que 50% desses locais: São Paulo (21,8%, 8.718); Minas Gerais (10,9%, 4.355); Rio Grande do Sul (7,7%, 3.085); Bahia (6,9%, 2.757); Paraná (6,8%, 2.714); e Santa Catarina (4,8%, 1.935). Entretanto, dados de contaminações reais são gerenciados ao nível de estado. Como exemplo, no estado de SP, há atualmente 4.475 postos de combustíveis cadastrados como fonte geradora de contaminação, 71,2% de um total de 6.285 áreas cadastradas (SÃO PAULO, 2019) e pouco mais da metade do total de postos de abastecimentos (51,3%) levantados pela ANP. Segundo dados levantados por Nascimento (2011), um fator latente e agravante com relação aos postos de combustível é que os tanques subterrâneos antigos, fabricados nas décadas de 70 – 80, são de material aço-carbono,

o que os confere uma vida útil de cerca de 25 anos. Além da idade, amassados, áreas de solda e conexões, trincos, e ação de agentes químicos (como o próprio petróleo), caracterizam um risco iminente de vazamentos e, com isso, de contaminação de solo e água subterrânea. Nesses postos, a lavagem de carros e possíveis vazamentos durante abastecimento dos tanques subterrâneos, também são fontes potenciais de contaminação cumulativas.

As ocorrências de acidentes decorrentes da exploração, do refino, do transporte e armazenamento de derivados de petróleo têm sido um motivador para o desenvolvimento de novas técnicas de remediação de áreas contaminadas. Dentre os possíveis impactos causados por esses acidentes, destaca-se a contaminação de solos, ecossistemas e aquíferos de abastecimento humano. Essas novas técnicas, que podem ser tanto físicas, químicas quanto biológicas, têm a finalidade de remover ou degradar, ex ou in-situ, dos componentes tóxicos do petróleo e seus derivados para evitar que esses impactos aconteçam (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Além dos impactos aos meios naturais e aos seres vivos, outro motivador para o desenvolvimento de técnicas alternativas de remediação é o fator econômico. De acordo com dados de um estudo de custos de controles institucionais e de engenharia em *brownfields* da US EPA (ESTADOS UNIDOS, 2009), o custo médio para se remediar e encerrar um local contaminado com vazamento de tanques era de US\$ 115.744 por sítio. No Brasil, estudos de Santos, Ungari e Santos (2008) mostram que esses valores de tratamento de hidrocarbonetos podem variar de R\$58.500 (para a tecnologia *Pump & Treat* — Bombeamento e Tratamento) até a marca de R\$805.000 (Tecnologias Térmicas) por sítio contaminado, industrial ou de postos de abastecimento. Esses valores, ainda, dependem da técnica de remediação adotada, do tempo de campanha de monitoramento (considerando um mínimo de 2 anos) e do volume de solo a ser tratado (no caso de remoção e destinação ou biopilhas).

Dentro desse contexto, esse estudo visa trazer uma análise comparativa dos métodos de remediação estabelecidos em literatura para aplicação em áreas contaminadas com óleo diesel, de modo a se embasar necessidades de decisões a serem tomadas em critérios técnicos e de custos aplicados a cada caso.

2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é avaliar o processo de remediação empregado por uma empresa mineradora, concomitante a um estudo comparativo entre três diferentes macro técnicas de remediação aplicadas a solo contaminado com óleo diesel, lavagem de solo, fitorremediação e biorremediação (atenuação natural, bioestimulação, biomagnificação, biopilhas e *landfarming*), visando a:

1. levantar os pontos positivos e negativos, tanto quanto as limitações, dessas técnicas para decisão da melhor tecnologia a ser aplicada em cada caso;
2. avaliar a eficiência da técnica combinada de fitorremediação, lavagem natural e atenuação natural em solo contaminado, aplicada em uma área contaminada industrial em Juruti-PA, onde ocorreu infiltração de óleo diesel e consequente contaminação do solo;
3. comparação do processo executado com outras técnicas descritas em literatura e acima e que seriam de possível aplicação na área e com o monitoramento que se encontra em andamento pela empresa.

3 METODOLOGIA

O presente estudo, essencialmente teórico-comparativo, trata de uma comparação bibliográfica entre as técnicas mais comuns ao tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, em especial o óleo diesel, a legislação vigente e um estudo de caso real em que foi aplicado um consórcio de alguns desses métodos e seus resultados. A realização desse estudo foi dividida em duas partes: a) análise comparativa de técnicas de remediação em bibliografia; e b) estudo de caso de algumas dessas técnicas aplicado em um empreendimento minerário.

Para a primeira parte foi planejado a estrutura do trabalho (*outlier*) e realizou-se uma pesquisa online de artigos, trabalhos acadêmicos e outros documentos, nacionais e internacionais, em bases de dados científicas, de universidades, órgãos governamentais e legislação. Após a compilação das referências, um texto descritivo comparativo entre as principais técnicas de tratamento foi construído e um sumário das principais vantagens, desvantagens, limitações e outras informações sobre essas técnicas para embasar a tomada de decisão em face de problemáticas reais. Como resultado, obteve-se, além dessa análise comparativa, uma tabela comparativa dos métodos e da legislação aplicada nesse caso.

A segunda etapa iniciou-se com a solicitação de uso de informações ao departamento de Relações Institucionais da empresa, seguido da sua análise e aprovação. A descrição da problemática, caracterização da área de estudo foi incluída como parte da revisão bibliográfica. A partir dos dados de análises laboratoriais, uma tabela-sumário dos parâmetros Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP), Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo (HPR) e Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) e gráficos foram construídos com os resultados das 3 campanhas de amostragem¹ e incluída uma análise sobre o método utilizado pela empresa, a qualidade de dados, os resultados e uma comparação com a revisão. Limitações dessa análise e interpretação dos resultados incluem o baixo número de amostras coletadas, tanto quanto o acesso indireto às informações do projeto.

Por fim, no último capítulo, Conclusões, é abordada uma análise crítica, tanto dos

¹ Todas as informações do estudo de caso e os resultados analíticos apresentados nos itens 4.4, 4.5 e 5 foram gentilmente cedidos pela empresa de Juruti, por intermédio de um Termo de Autorização assinado entre ambas, e corretamente validados por eles previamente à publicação desse documento.

estudos descritos em literatura, quando da sua aplicação pela empresa do estudo de caso, incluindo algumas recomendações de melhoria e sugestões para estudos futuros.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Características do Petróleo, Óleo Diesel e seus Potenciais Impactos

O petróleo é composto de alcanos, cicloalcanos, alcenos, alcinos e compostos aromáticos, caracterizado como uma Fase Líquida Não-Aquosa (NAPL, do inglês, *Non-Aqueous Phase Liquid*), pouco solúvel em água (KAIPPER, 2003). Segundo Andrade, Augusto e Jardim (2010), por se constituir, majoritariamente, de compostos complexos de hidrocarbonetos, o tratamento de solos contaminados por petróleo é também complexo, oneroso e problemático. Portanto, geralmente, o foco da remediação de áreas contaminadas é nos componentes que causam maiores riscos à saúde humana e impactos aos ecossistemas, especialmente os Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX). Esses componentes são hidrocarbonetos monoaromáticos, com anel benzênico, utilizados em combustíveis e solventes, e são tóxicos a concentrações da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o ser humano e também o meio ambiente.

Além dos BTEX, outros compostos tóxicos presentes no petróleo, como os compostos orgânicos voláteis (COVs) totais, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e HTPs, são geralmente alvos para remediação. Estes dois últimos, além de tóxicos, são persistentes no meio ambiente e, no caso dos COVs, nos solos, geram vapores que podem contaminar áreas confinadas e contribuir para emissões atmosféricas (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Dentre os produtos extraídos do petróleo nas refinarias, o diesel é um combustível líquido composto de hidrocarbonetos de cadeia de 8 a 16 carbonos, utilizado em motores de combustão interna de ignição por pressão (ciclo diesel). Trata-se de uma Fase Líquida Não-Aquosa Leve (LNAPL, do inglês, *Light Non-Aqueous Phase Liquid*) de uma das fases do destilado do petróleo composto de uma mistura aproximada de 40% de iso e cicloalcanos, 40% de n-alcanos e 20% de hidrocarbonetos aromáticos, incluindo os HPAs. Estes últimos podem alcançar valores em torno de 25% da composição do diesel, maior que o da gasolina, por exemplo, em torno de 16,5% (KAIPPER, 2003). Além de hidrocarbonetos, o composto possui, ainda, um pequeno percentual de isoprenóides, enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados, além de, potencialmente, serem acrescentados aditivos para fins específicos, como surfactantes e outros, para inibir ou diminuir potencial de corrosão (BRASIL, 2016; PETROBRÁS, 2018; KAIPPER, 2003). As principais propriedades físico-químicas do óleo diesel em comparação com a gasolina e o etanol encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Principais características físico-químicas do diesel em comparação com a Gasolina e o Etanol.

Propriedade	Óleo Diesel	Gasolina	Etanol
Quantidade de carbonos na estrutura	8 a 16	4 a 12	2
Peso molecular [g/mol]	200 a 220	100 a 105	46,07
Massa específica a 20-24°C [kg/m ³]	817 a 865	720 a 780	790
Viscosidade cinemática a 40°C [mm ² /s]	1,9 a 5,0	0,37 a 0,44	1,19
Pressão de Vapor [kPa]	1,38	55 a 103	15,85
% médio de Hidrocarbonetos aromáticos	20 a 25	16,5	0

Fontes: Adaptado de Kaipper (2003) e PETROBRÁS (2018)

Em particular aos HPAs, fontes de contaminação pontuais incluem derramamentos, vazamentos de óleo diesel, acidentes ambientais e outros processos industriais. Esses tipos de contaminação, a despeito de outros, como a contaminação atmosférica (difusa), são de maior preocupação ambiental. Apesar de serem de menor proporção em área/volume que este último, as concentrações dos sites contaminados com HPAs é, em geral, alta, podendo variar entre 1µg/kg e 300g/kg e associadas com co-contaminantes (BAMFORTH; SINGLETON, 2005).

Ainda segundo esses autores, esses compostos aromáticos possuem, em suas configurações, dois ou mais anéis benzênicos fundidos e/ou moléculas pentacíclicas. Essas estruturas químicas conferem a essas moléculas um alto poder recalcitrante e alta persistência ambiental por possuírem baixa solubilidade em água e serem predominantemente hidrofóbicas. Quando liberados no solo por derramamentos, vazamentos ou acidentes ambientais, essas substâncias LNAPL tendem a formar duas regiões de contaminação: a fonte, composta basicamente da fase livre do contaminante, e a pluma de contaminação em água subterrânea com Contaminantes Orgânicos Hidrofóbicos (COHs) dissolvidos (KAIPPER, 2003). Apesar disso, as características do meio e dos tipos de contaminantes presentes podem modificar o comportamento da contaminação e devem ser estudadas caso a caso.

Um fator relevante desses sítios é que a contaminação pode acontecer de forma concomitante e cumulativa com outras fontes, como é o caso de postos de abastecimento em que vazamentos de diesel com outros combustíveis, ou reagir com co-poluantes já presentes no

meio, como contaminações antigas ou componentes de *background*, como o caso de metais. No primeiro caso, um agravante é quando há uma liberação de etanol no local também contaminado com diesel. Por agir como um surfactante, o etanol pode aumentar a solubilidade dos compostos NAPL presentes nos combustíveis derivados de petróleo e magnificar a extensão da pluma de contaminação para maiores distâncias (KAIPPER, 2003).

4.1.1 Efeitos sobre o meio e microorganismos

Vazamentos de óleo diesel podem ser absorvidos em parte nos poros do solo formando a fase residual saturada que, por sua vez, por ação da lixiviação da água da chuva, pode se tornar fonte secundária de contaminação da água subterrânea (FENG et al., 2001).

Segundo os autores Bamforth e Singleton (2005), a persistência ambiental e toxicidade dos compostos HPAs será, em geral, proporcional aos seus pesos moleculares. Entretanto, o quanto o poluente irá causar impactos ao meio também será influenciado por diversos outros fatores, como o local contaminado (tipo e estrutura do solo, pH, temperatura, níveis de oxigênio, idade do poluente no solo) e, principalmente, às características intrínsecas do próprio contaminante (concentração, dispersão e biodisponibilidade, tanto quanto as suas configurações moleculares).

Um fator adicional e importante que influencia na redução das taxas de biodegradação e aumento da toxicidade ambiental desses compostos, é a associação com outros poluentes, compostos ou elementos, como os outros hidrocarbonetos, etanol e os metais (BAMFORTH; SINGLETON, 2005; KAIPPER, 2003). Hidrocarbonetos de cadeias carbônicas menores, como os BTEX, quando presentes no meio, são biodegradados antes dos HPAs em vista de sua alta biodisponibilidade. Com isso, o oxigênio disponível no meio é consumido rapidamente e o meio se torna predominantemente anaeróbico. Portanto, como a biodegradação de compostos HPAs em meio aeróbico é até uma ordem de magnitude maior que em meios anaeróbios, o decaimento desses compostos se torna limitado quando a disponibilidade de oxigênio é reduzida. Ainda, metais pesados presentes no meio (de aporte antrópico ou natural) podem inibir o crescimento microbiano e limitar ainda mais a biodegradação em condições de anaerobiose (BAMFORTH; SINGLETON, 2005).

4.1.2 Efeitos sobre os seres vivos

Os HPAs e seus derivados nitrados são associados, em vários estudos, ao aumento de casos de câncer. Essas substâncias, em especial o benzo[a]pireno, são conhecidos pelas suas características agudas de carcino, muta e teratogenicidade aos seres vivos. Em geral, quanto maior o número de anéis benzênicos, maior o potencial de carcinogenicidade, porém, essa análise também varia de acordo com a rota de exposição ao contaminante. Por se tratar de substâncias altamente lipossolúveis, os HPAs tem um alto potencial de se biomagnificarem na cadeia trófica (BAMFORTH; SINGLETON, 2005). As principais rotas de exposição são: por ingestão, contato dermal ou inalação de água subterrânea contaminada; e dermal, inalação, de contato com a fonte ou o solo contaminado, como no caso de trabalhadores de minas, obras e construção civil (BAMFORTH; SINGLETON, 2005; KAIPPER, 2003). A rota de contato dermal é a de maior contaminação do ser humano (BAMFORTH; SINGLETON, 2005).

Segundo Kaipper (2003), dentre os HPAs presentes no óleo diesel, destacam-se os 16 que foram inclusos na lista de contaminantes orgânicos prioritários da US EPA e permaneceram até a última atualização (ESTADOS UNIDOS, 2014): benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, criseno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, acenafteno, fenantreno, fluoreno, acenaftileno, fluoranteno, antraceno, pireno, benzo(g,h,i)perileno. Os sete primeiros listados compõem o grupo I, conhecidamente carcinogênicos, e os nove restantes, o grupo II, que, apesar de separadamente não serem considerados como poluentes, podem potencializar ou inibir os efeitos dos demais (QUEIROZ; FERRACIN; SOUZA, 2009).

Para a escolha da melhor técnica de remediação de um solo contaminado para cada caso, deve-se considerar os fatores que lhes são dependentes: condições físicas, químicas e biológicas do local; concentração e localização do contaminante e volume de solo ou água subterrânea a ser remediado; e tempo requerido pela técnica para remoção ou degradação do composto em questão. Além desses, a análise de risco será um dado importante na tomada de decisão de qual método utilizar na remediação, visto que trará informações sobre locais de riscos e tolerância em termos de tempo de tratamento, e os recursos financeiros e humanos disponíveis para o projeto (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

4.2 Técnicas de Remediação Aplicadas a Áreas Contaminadas com Óleo Diesel

Para a escolha da melhor técnica de remediação de um solo contaminado para cada caso, deve-se levar em consideração os fatores que lhes são dependentes: condições físicas, químicas e biológicas do local; concentração e localização do contaminante e volume de solo ou água subterrânea a ser remediado; e tempo requerido pela técnica para remoção ou degradação do composto em questão. Além desses, a análise de risco será um dado importante na tomada de decisão de qual método utilizar na remediação, visto que trará informações sobre locais de riscos e tolerâncias, em termos de tempo de tratamento, e os recursos financeiros e humanos disponíveis para o projeto (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

4.2.1 Lavagem do Solo

Os métodos de lavagem de solo contaminado com óleo diesel podem ser realizados *in-situ* ou *ex-situ*, puramente físicos (mecânicos) ou com a ajuda de agentes químicos (lavagem química). No primeiro caso, o princípio dos métodos é a remoção de contaminantes por agitação intensa, promovendo um alto atrito entre o contaminante e a água, formando uma emulsão entre estes (FENG et al., 2001). Já no segundo, utiliza-se de tensoativos (ou surfactantes), que são moléculas anfifílicas – possuem regiões polares e apolares – para dessorver as moléculas de contaminantes das partículas do solo e solubilizá-lo na água de lavagem. Este método é muito aplicado a solos contaminados com hidrocarbonetos (NASCIMENTO, 2011; MARQUES, 2012).

Há diversos estudos descritos em literatura da utilização desses métodos para lavagem de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, com condições de experimentos e solos específicos. Em geral, as eficiências desses métodos de remoção vêm crescendo com o tempo e novas condições sendo testadas, para ambos os métodos, para se atingir as condições ótimas em vários casos, com custos reduzidos. Estudos mais recentes, em escala laboratorial, mostram valores acima de 80% de eficiência e incipiente uso de biossurfactantes (FENG et al., 2001; NASCIMENTO, 2011; LEE; KANG; DO, 2005; SUI et al., 2014).

Feng et al. (2001) estudaram em laboratório três métodos *ex-situ* de lavagem e remoção de óleo diesel de forma mecânica com água de um solo arenoso com concentração de contaminante de 5%: reator de jato de colisão (“*jet reactor*”); lavagem por atrito (“*attition washing*”);

lavagem ultrassônica (*"ultrasonic cleaning"*). Através da combinação desses três métodos em suas condições ótimas, conforme sugerido pelos mesmos autores (FIGURA 1), eles afirmam ser possível chegar a uma eficiência de remoção maior (98%), ou seja, com residuais de contaminantes menores que 1000ppm.

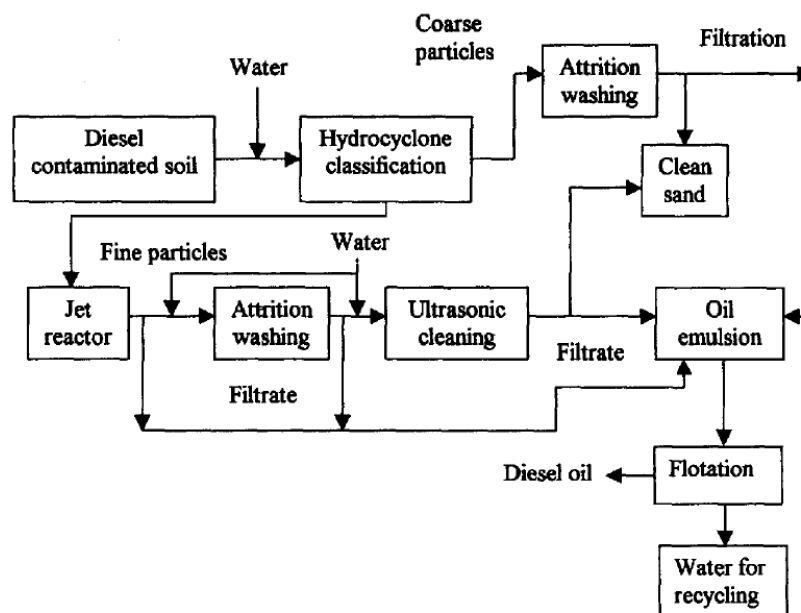


Figura 1 - Esquema de combinação de técnicas de lavagem de solo sugerido pelos autores Feng et al. (2001).

Quanto ao método de lavagem química do solo, as moléculas de surfactantes promovem a redução da tensão superficial entre a água de lavagem (polar) e o contaminante (apolar), o que resulta numa emulsão água-tensoativo-contaminante e intensifica a eficiência de remoção. Uma característica importante a se observar no uso de surfactantes é a sua concentração micelar crítica (cmc). Trata-se da menor concentração de adição em que ocorre a formação de micelas. Como a eficiência de remoção está associada aos monômeros dessas substâncias, e não às micelas, uma vez nessa concentração e formadas muitas micelas, a eficiência do produto se reduz consideravelmente (LIM; LAU; POH, 2016; NASCIMENTO, 2011). Por isso, o uso de tensoativos em concentrações abaixo desse ponto é o mais recomendado (NASCIMENTO, 2011).

Há três tipos principais de surfactantes químicos: aniônicos (menos solúveis), catiônicos e não iônicos (mais solúveis), dependendo das características da parte hidrofílica do monômero (LIM; LAU; POH, 2016; NASCIMENTO, 2011). Estes últimos são mais recomendados para lavagem de solos contaminados com hidrocarbonetos, tendo em vista que possuem maiores solubilidades e menores valores de cmc e, portanto, são eficientes em menores quantidades.

Uma alternativa para o uso desses tipos de tensoativos tradicionais são os biossurfactantes, que são sintetizados naturalmente por microorganismos. Como vantagens apresentam sua baixa toxidez, são renováveis – por serem naturais – e biodegradáveis (NASCIMENTO, 2011; MARQUES, 2012).

A lavagem de solo, com ou sem o uso de tensoativos, pode ser *in-situ* ou *ex-situ*. A primeira opção, método *in-situ*, é mais recomendada para atenuar as plumas de contaminação e/ou em áreas que estejam de difícil acesso e remoção. Ainda, as características do solo devem ser tais que permitam que o fluido atravesse os poros e interaja com o contaminante, ou seja, com boa permeabilidade e com menor número de barreiras hidráulicas (como camadas estratigráficas menos permeáveis, tanques enterrados etc.). Nesse caso, o fluido de lavagem é injetado em pontos específicos no solo e coletado a jusante, para que possa solubilizar e/ou carrear o contaminante (NASCIMENTO, 2011).

Ainda segundo Nascimento (2011), para que sejam eficientes, os métodos de lavagem precisam se combinar com as condições ótimas de permeabilidade do solo, para promover o contato do fluido de lavagem com o contaminante e arrastá-lo, características do contaminante e do fluido de lavagem. Estudos em literatura, utilizando diferentes surfactantes em diferentes áreas para remoção de óleo residual e plumas, mostraram que a eficiência do método variou entre valores máximos de 46% (URUM; PEKDEMIR; ÇOPUR, 2004), comparando 2 tensoativos, um natural e um não iônico; 88% (LEE; KANG; DO, 2005), usando um tensoativo não iônico; e até 75% de remoção de óleo diesel em ensaio de bancada em outro estudo (DANTAS et al., 2007) usando uma solução de microemulsão. Estudos de Nascimento (2011) em laboratório mostraram que esse método utilizado atingiu uma eficiência de remoção de cerca de 95% do óleo diesel, ainda que usando baixas concentrações de microemulsão.

Em geral, as vantagens do método incluem uma alta eficiência em um tempo reduzido, custos relativamente menores quando comparados com outros processos químicos – como oxidação química – ou físicos – como a dessorção térmica –, e uso baixo de energia nos métodos *in-situ* (LIM; LAU; POH, 2016). Por sua vez, apesar dos métodos *in-situ* serem em torno de 3x mais baratas que os *ex-situ*, eles podem ter como desvantagem o menor controle operacional da pluma e possível espalhamento da contaminação (NASCIMENTO, 2011). Uma desvantagem do método de lavagem de solo por surfactantes é que, comparativamente com os métodos de lavagem física, possui custos mais elevados pelo uso de surfactantes que, ainda, podem ficar em parte adsorvido nas partículas do solo, diminuindo sua eficiência. Além disso, há

o risco potencial de introdução de substâncias pouco biodegradáveis como poluentes secundários no meio que não forem recuperados (LIM; LAU; POH, 2016). Com vistas a esse último problema potencial, no estudo de Nascimento (2011), o tensoativo utilizado foi fabricado a partir de óleo de coco bruto saponificado, aplicado em amostra de solo tipicamente arenoso, muito uniforme e com alta permeabilidade, o que tem a vantagem de ser mais biodegradável e não gerar esses poluentes persistentes.

Então, a limitação e o desafio dos métodos de lavagem de solo é combinar as condições ideais para que a eficiência de remoção seja a maior possível, com custos concebíveis e de forma a minimizar a geração de subprodutos poluentes persistentes no meio.

4.2.2 Biorremediação

Conforme levantado por Mariano (2006), a biorremediação é uma técnica de remediação que pode ser aplicada tanto *in-situ* quanto *ex-situ* e tanto na zona saturada quanto na não saturada. Apesar dessa versatilidade, da adaptabilidade do método e, ainda, das condições favoráveis de temperaturas e tipos de solo, ela ainda é muito pouco utilizada no Brasil. Por outro lado, em particular, ela vem ganhando destaque para tratamento de solos contaminados com petróleo, especialmente nos países desenvolvidos, devido à sua viabilidade econômica (relação custo-benefício), de operação e por ser uma opção sustentável (OSSAI et al., 2020). Em linhas gerais, trata-se de um método de remediação em que se utiliza de processos microbiológicos para a metabolização, ou biodegradação, de compostos contaminantes em produtos menos ou não tóxicos ao ambiente e aos receptores, ou a sua imobilização no meio. Esse processo é realizado através de tratamentos no ambiente, como aeração ou injeção de nutrientes, de forma a acelerar a biodegradação que ocorreria de forma natural, mas em uma escala de tempo maior (LIM; LAU; POH, 2016), pelos processos bioquímicos desencadeados por fungos, leveduras, algas, protozoários ou bactérias (MARIANO, 2006; ANDRADE, AUGUSTO e JARDIM, 2010).

A técnica tem por principal finalidade a mineralização completa da matéria orgânica, assim como outros métodos de tratamento. Com isso, a microbiota nativa do solo, usualmente, se adapta ao novo contaminante presente para metabolizá-lo e obter energia. Há três rotas metabólicas principais que podem acontecer para essa biodegradação dependendo das condições do meio: a partir da 1) respiração (biorremediação aeróbia); 2) de processos anaeróbios

– (biorremediação anaeróbia); 3) ou do co-metabolismo (biorremediação co-metabólica). Contudo, isso requer tempo e que as concentrações do contaminante no meio sejam baixas, fato que justifica que os microorganismos geralmente são encontrados nas regiões mais afastadas da pluma e quase inexistentes na fase livre da contaminação. Os microorganismos mais largamente utilizados em técnicas de remediação são as bactérias (MARIANO, 2006; ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Por se tratar de reações bioquímicas de oxirredução, os processos de biorremediação são diretamente relacionados às quantidades de receptores e doadores de elétrons disponíveis no meio para que elas ocorram (MARIANO, 2006), através das 3 vias metabólicas principais, supracitadas. A rota bioquímica preferencial é sempre aquela que fornece a maior quantidade energética para os microorganismos, ou seja, a respiração (ou biorremediação aeróbia) – em que o receptor é o mais eletronegativo, o oxigênio (O_2), ou seja, o oxidante mais forte que pode estar presente no meio. Nesse caso, quando presente em quantidades proporcionais, juntamente aos microorganismos adequados e os doadores de elétrons (como o óleo diesel), o oxigênio dissolvido no subsolo atua como esse receptor, desencadeando a biorremediação aeróbica do contaminante, que é fonte de carbono direta dos microorganismos, em um meio oxidativo (WIEDEMEIER, 1999).

Já quando o oxigênio é limitado ou inexistente no meio, ou ainda, depois de ter sido completamente consumido e ainda existir fonte de carbono (contaminante), as rotas bioquímicas desencadeadas são as anaeróbicas: desnitrificação, redução do ferro, redução do sulfato ou condições metanogênicas. Elas ocorrem em meio redutor e os microorganismos passam a utilizar outros receptores de elétrons para convertê-los em metano. Nesse caso, a biorremediação é desencadeada por doadores de elétrons e os receptores são consumidos em uma ordem de prioridade: nitrato (NO_3^-), óxidos de manganês e ferro (p.e. $Fe(OH)_3$), sulfato (SO_4^{2-}), água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2). Nesses meios, a biodegradação ocorre de uma forma indireta: os microorganismos consomem outras fontes de carbono, que não são os contaminantes-alvo, liberando hidretos (H^-) como resultado de seus metabolismos (WIEDEMEIER, 1999).

O terceiro tipo de biorremediação, a co-metabólica, também chamada de “biorremediação intrínseca”, trata-se também da degradação indireta dos contaminantes, mas através de enzimas que são excretadas pelos microorganismos para atuarem em outros processos. Isso confere a especificidade e endemismo de certos microorganismos, em especial as bactérias e

archeas, a certos ambientes inóspitos, como as metanogênicas, e as termofílicas. Por serem específicos, esses microorganismos precisam de condições naturais adequadas para a produção de enzimas e, mesmo assim, sua capacidade de metabolização será limitada – capacidade intrínseca de metabolização (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Não obstante, como toda técnica de remediação, a eficiência do processo de biorremediação será limitada a alguns fatores que limitam a ação dos microorganismos. Entre eles, destacam-se (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010):

- Biodegradabilidade do(s) contaminante(s)-alvo – estudos dessa natureza devem ser feitos em etapas preliminares do projeto de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC), visto que esse é um fator crítico e essencial para se definir se a biorremediação será o método mais adequado para o(s) contaminante(s)-alvo. No caso dos hidrocarbonetos, são mais biodegradáveis aqueles com baixa a média massa molecular, além dos álcoois (MARIANO, 2006);
- Mistura de contaminantes no meio – o que vai influenciar na velocidade de metabolização pelos microorganismos;
- Concentração dos poluentes – altas concentrações podem inibir a ação de alguns microorganismos e, portanto, reduzir a eficiência de remoção;
- Quantidade e Diversidade de microorganismos presentes no meio – irá definir quais classes de compostos podem ser biodegradados e em que quantidade e sua atividade microbiológica. De acordo com estudos de Hutchinson et al. (2003², apud ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010) esse é o fator-chave que irá influenciar na efetividade de biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo.
- pH – a faixa ideal para manter a atividade máxima microbiana, em geral, é entre 6,5 e 8,5, região essa em que há predomínio de bactérias e fungos. Quando em pH mais ácido, há uma grande limitação no desenvolvimento de bactérias fixadoras de nitrogênio, por exemplo (MARIANO, 2006; ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010);
- Temperatura – condições ótimas de eficiência da microbiota estão em torno de 25 a 30 °C, que são encontrados nos solos brasileiros contaminados por petróleo. A ação

² HUTCHINSON, S.L.; SCHWAB, A.P.; BANKS, M.K. Biodegradation of petroleum hydrocarbons in the rhizosphere. In: McCUTCHEON, S.C. & SCHNOOR, J.L., ed. **Phytoremediation** – Transformation and control of contaminants. Hoboken, New Jersey, John Wiley, 2003, p.355-386.

microbiológica fica bastante comprometida em locais com temperaturas inferiores a 10 e superiores a 40 °C (MARIANO, 2006; ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010);

- Umidade e oxigênio – em particular aos hidrocarbonetos de petróleo, os microorganismos que degradam esses poluentes são estreitamente dependentes dos teores de umidade e de oxigênio no meio. Em geral, para esse tipo de biorremediação, concentrações superiores a 1 ppm (ou 1 mg/L) e teores de umidade entre 50 – 80% são os ótimos para os microorganismos. Portanto, em áreas com baixa permeabilidade, como os solos argilosos e/ou siltosos, que reduzem significativamente a difusão do oxigênio, tanto quanto incorporação de nutrientes e solubilização do poluente da fração sólida para a aquosa, o que torna o contaminante pouco biodisponível e a ação de microorganismos se torna bastante limitada.

Estudos de diversos pesquisadores têm identificado e utilizado alguns microorganismos que são capazes de metabolizar hidrocarbonetos de petróleo a compostos simples de carbono, como as bactérias do gênero *Pseudomas*, as mais utilizadas, e algumas espécies de fungos como as *Penicillium*, *Fusarium* e *Rhizopus* (OSSAI et al., 2020). Outros autores estudaram a eficiência desses métodos, comprovando, uns, uma redução acima de 70% de contaminantes semivoláteis por biodegradação de compostos do petróleo, e outros, de redução de componentes do diesel a valores menores que o limite de detecção no solo (LIM; LAU; POH, 2016), mas isso não é regra geral. Em alguns estudos, especialmente nos locais com altos índices de nutrientes, o próprio meio naturalmente mantinha as condições favoráveis para que o processo ocorresse, sem a necessidade de interferência humana (VENOSA et al., 1996). Por esse motivo, é necessário um estudo prévio das condições de cada local, como levantamento dos fatores que limitam a ação de microorganismos, para se ajustar a técnica de biorremediação mais adequada a cada caso. Em alguns, apenas cessar a fonte e promover uma atenuação monitorada é o suficiente, enquanto, em outros, é necessário a combinação de vários métodos de tratamento para se alcançar os objetivos da remediação da área (LIM; LAU; POH, 2016).

As tecnologias de tratamento por biorremediação tem como vantagens, em geral: promovem a destruição ou conversão completa de contaminantes sem gerar compostos tóxicos e que precisam ser tratados e dispostos; são de baixos custos comparativamente com técnicas físicas e químicas; não perturbam criticamente as funções ecossistêmicas; e são mais bem aceitas pela sociedade. Em contrapartida, como desvantagens, há necessidade de longos períodos de tratamento e monitoramento para atingir valores seguros de remoção, são

amplamente dependentes das condições do meio e do clima, além de não serem eficientes quando as concentrações de contaminantes forem elevadas, por se tornarem tóxicas a microorganismos (LIM; LAU; POH, 2016).

As técnicas de biorremediação, portanto, tem como finalidade melhorar as condições do meio de forma a ampliar a população de microorganismos necessárias para a biodegradação dos compostos de interesse, considerando os fatores limitantes supracitados. Essas estratégias, como as detalhadas nos itens 4.2.2.1 a 4.2.2.5 a seguir, podem ser aplicadas tanto *in-situ* quanto *ex-situ*, porém, a mais utilizada mundialmente é a primeira devido à sua mais facilitada implementação, operação e menores custos associados (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

4.2.2.1 Atenuação Natural Monitorada

A Atenuação Natural Monitorada (ANM), biorremediação intrínseca ou bioatenuação, trata-se de um método de remediação passiva do solo, em que são os processos naturais que ocorrem no meio, incluindo a advecção, dispersão, adsorção, diluição, volatilização e transformações da matéria, promovem a biodegradação dos contaminantes presentes (ESTADOS UNIDOS, 1999). Este último mecanismo é o único que degrada o contaminante, reduzindo a sua concentração no meio, enquanto os demais somente o transferem de um meio ou local a outro. A biodegradação do contaminante no meio ocorre mesmo sem interferência humana, como a aeração artificial ou a injeção de nutrientes, devido à própria fauna de microorganismos presente e sua adaptação às condições de contaminação (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Essa técnica, apesar de ser a mais barata e sustentável, somente é aplicada quando as concentrações do meio, geralmente baixas, permitem que haja a degradação natural do contaminante ou quando não se pode aplicar outros métodos (OSSAI et al., 2020). Ainda, tem como vantagens o baixo custo de implantação e manutenção, essencialmente relacionados ao monitoramento de evolução das concentrações. Todavia, apesar de ser recomendado, deve ser embasado, e até limitado, por estudos minuciosos preliminares da área que irão prever em quanto tempo a contaminação será degradada e se não haverá riscos aos receptores nesse período, através tanto da caracterização do meio quanto da avaliação de riscos. A maior desvantagem do método consiste no tempo de tratamento, que pode chegar na ordem de meses a anos (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Estudos comparativos desse método têm mostrado uma eficiência de remoção entre 57%

(GUARINO; SPADA; SCIARRILLO, 2017) e 64% (THOMÉ et al., 2014) em poucos meses de tratamento.

4.2.2.2 Bioestimulação

De acordo com a US EPA (ESTADOS UNIDOS, 2004), a bioestimulação, também conhecida como Atenuação Natural Acelerada (ANA), é um tipo de biorremediação *in-situ* que tem por objetivo maximizar a Atenuação Natural que ocorreria de forma natural na área contaminada através da adequação dos fatores limitantes da ação da microbiota e, portanto, favorecendo o desenvolvimento de microorganismos autóctones.

Para que isso seja possível, primariamente, é necessário que se certifique que os microorganismos capazes de degradar o poluente-alvo estão presentes de forma natural no ambiente, mesmo que de forma reduzida, e quais são as limitações do ambiente para seu crescimento. Uma vez mapeados, promove-se, então, um aumento de seu crescimento populacional através de intervenção direta no meio para adequação das condições ótimas, seja por aeração (entrada de oxigênio), por ajuste de pH, material suporte ou injeção de nutrientes, geralmente (OSSAI et al., 2020; ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). Com isso, consegue-se maximizar a atividade metabólica, a taxa de biodegradação e acelerar o processo de atenuação natural. A principal diferença entre a ANM e a ANA é que, nesta última, há interferência humana no meio, enquanto na primeira, há somente um processo de monitoramento do consumo de poluentes pelos microorganismos (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Segundo dados de pesquisas de diversos autores levantados por Lim, Lau e Poh (2016), algumas modificações no meio tem causado um aumento significativo da eficiência de remoção por microorganismos em solos contaminados com derivados de petróleo. Pelos estudos de Chaineau et al. (2005) e de Abed, Al- Kharusi, S. e Al-Hinai (2015), acréscimos de nutrientes, principalmente o Nitrogênio, Fósforo e Potássio (NPK), aumentaram a eficiência de remoção de contaminantes em 32% e 20%, respectivamente. Nesse último estudo, também foi verificado que o aumento de temperatura pode estimular a ação de bactérias termofílicas. Quando utilizados resíduos orgânicos, como a terracota, alcançou-se aumento de 6,7 vezes na biodegradação do diesel (JUNG et al., 2014). Alguns outros estudos alcançaram valores de até 99,9%

de remoção em 18 meses (SINGH; KUMARI; MISHRA, 2011; SINGH et al., 2012³, apud OSSAI et al., 2020).

Outro método para estimular microorganismos foi estudado utilizando-se de biossurfactantes, de forma a aumentar a biodisponibilidade de compostos de petróleo pela sua dispersão no meio. Estudos de Gruiz et al. (1996) mostraram que houve um aumento da eficiência em até quase 5% a mais usando um biossurfactante chamado de ciclodextrina aleatoriamente metilada (RAMEB, do inglês, *randomly methylated β -cyclodextrin*) e de Molnar et al. (2005), com o mesmo biossurfactante, um aumento de bactérias aeróbias degradadoras de óleo em 57%.

4.2.2.3 Biomagnificação

Enquanto a Bioestimulação procura aumentar a população microbiótica nativa (autóctone) estimulando outros fatores que a influenciam, a biomagnificação, ou bioaugmentação, promove esse mesmo aumento, mas por meio da inoculação de culturas de microorganismos alóctones ou geneticamente modificados. Essa microbiota não nativa precisa ser comprovadamente capaz de degradar o poluente-alvo para que possam, potencialmente, aumentar as taxas de degradação do contaminante (OSSAI et al., 2020; ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). Os dois motivos principais para se priorizar essa técnica ao invés da anterior, com a anuência do órgão ambiental competente, são: 1) a minimização do tempo de adaptação dos microorganismos autóctones ao contaminante-alvo; e 2) a necessidade de uma biodegradação mais rápida dos poluentes, que pode ser devida a um risco identificado aos receptores ecológicos ou humanos (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Segundo os mesmos autores, alguns fatores limitantes dessa técnica de inoculação de microorganismos podem ser, entre outros: a limitação de nutrientes do meio, a bioimobilização do contaminante na matriz sólida do solo, tanto quanto sua baixa concentração em relação à capacidade de suporte necessária para a microfauna ou sua predação por outros seres alóctones. Para esses limitantes, tem-se desenvolvido técnicas de inoculação com adição de

³ SINGH, B. et al. Biodegradation of oil spill by petroleum refineries using consortia of novel bacterial strains. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 89, n. 2, p. 257–262, ago. 2012.

nutrientes, por exemplo, ou, ainda, a utilização prévia de surfactantes para dessorver o contaminante do solo e o tornar disponível para os microorganismos inoculados. Então, a fase de caracterização do solo se faz de extrema importância para avaliar esses parâmetros e determinar a melhor abordagem de biorremediação. Por outro lado, a inserção desses seres alóctones no meio pode causar o efeito reverso, de predominância e competição com a microbiota natural, e aumentar os riscos ao meio ambiente, como a mistura de material genético e o desequilíbrio da base do ecossistema.

Alguns estudos mostraram uma eficiência de remoção entre 78% e 97% utilizando consórcios microbianos em solos contaminados com petróleo (LIM; LAU; POH, 2016). No entanto, estudos recentes mostram que a tendência de aumento de eficiência e sucesso das técnicas de biorremediação estão no(a):

- seleção, em testes de laboratório, de consórcios de microorganismos específicos para degradação de derivados de petróleo para, só então, promover-se testes de campo (inoculação);
- desenvolvimento de fontes de nutrientes mais sustentáveis para bactérias, como a matéria orgânica derivada de animais ou vegetais e biosurfactantes;
- desenvolvimento de melhores técnicas de aplicação desses nutrientes e suas proporções, específicas para cada meio, de forma a maximizar o contato com os microorganismos e minimizar a dispersão e infiltração em outros meios;
- testes de biorremediação anaeróbica, com estimulação de microorganismos usando nitratos, sulfatos, dióxido de carbono e ferro no lugar de oxigênio;
- adaptação de técnicas de laboratório e estudos ao nível de campo.

4.2.2.4 Landfarming

De acordo com Ossai et al. (2020) e Silva (2009), *landfarming* é um método, predominantemente *ex-situ*, em que se utiliza de técnicas da agricultura (espalhamento, gradeamento, aração, irrigação e nutrição) para promover a degradação de compostos orgânicos, incluindo os hidrocarbonetos de petróleo, por aerobiose. Para que isso ocorra, o solo contaminado é espalhado em uma grande área para formar finas camadas e permitir a aeração e, portanto, a evaporação, e são adicionados nutrientes, especialmente NPK, e água para promover a

atividade e crescimento microbiano, conforme a necessidade indicada em estudos do solo.

Dentre as vantagens de utilização de *landfarming* para tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo estão: os menores custos de implementação e operação por unidade de volume de solo, quando comparados com técnicas não biológicas; as operações utilizadas nesse método, de agricultura, são amplamente conhecidas e estudadas; uma maior eficiência energética e menor impacto na operação; e, assim como as demais técnicas de biológicas, não há geração de subprodutos tóxicos que precisem de posterior tratamento ou disposição. Por outro lado, a técnica requer grandes áreas para ser implementada, o que encarece o sistema em comparação com as demais técnicas de biorremediação; há possibilidade de ocorrer dispersão dos poluentes para o ar, emissões de COVs pelo espalhamento e revolvimento do solo contaminado, e para zona saturada, através da lixiviação; pode ser passível de licenciamento ambiental, quando o solo possuir componentes tóxicos, e é necessário controle da lixiviação, pois é considerada também uma técnica de tratamento de resíduos; a eficiência de remoção é limitada a contaminantes em menores concentrações de compostos recalcitrantes; e, ainda, a atividade microbiológica pode ser inibida por metais pesados potencialmente existentes no meio (OSSAI et al., 2020; SILVA, 2009; JACQUES et al., 2007).

Apesar de ser mais adequada a poluentes derivados do petróleo que possuem baixa massa molecular, COVs e outros compostos orgânicos diversos, de acordo com diversos autores, essa técnica foi aplicada com sucesso na remoção de HTPs e HPAs por Silva (2009) sob condições ambientais ajustadas para estudo em escala de campo de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo. Nesse estudo, o autor constatou uma remoção de 89,6% de HTPs e 88,7% de HPAs em comparação com o solo controle, em um período de 225 dias de tratamento de 387 toneladas de solo, através de adequações das condições ambientais de umidade, aeração e nutrientes. Ainda, os valores de contaminação residual ficaram abaixo dos valores de intervenção da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), da legislação holandesa e americana.

Em outro estudo, de Brown et al. (2017) com essa técnica aplicada isoladamente, foi alcançado um valor de eficiência de 53% de remoção de HTPs nas primeiras 6 semanas do tratamento. Guarino, Spada e Sciarrillo (2017), em escala laboratorial, alcançaram resultados melhores para a técnica quando foi assistida por bioaugmentação, uma média de 86% de remoção, em comparação com a tradicional de *landfarming*, 70%, e de ANM, 57%, em média.

4.2.2.5 Biopilhas

A biorremediação por biopilhas, ou biocélulas é um método aeróbio, do tipo *ex-situ*, em que o solo contaminado é removido e disposto em pilhas em um local impermeabilizado acima e abaixo do solo, para evitar lixiviação do poluente e dispersão de voláteis, e o solo é adequado em relação à umidade, aeração e adição de nutrientes (primariamente matéria orgânica) e material suporte de forma a estimular e/ou ativar a fauna microbiana (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010; SANTOS; UNGARI; SANTOS, 2008). Esse método é adequado locais com grande volume de solo contaminado e em espaços limitados, ou seja, é efetivo para condições extremas de poluição (OSSAI et al., 2020). Em termos práticos, a diferença entre essa técnica e a de *landfarming* é a forma de injeção de ar/oxigênio e o nível de controle dos impactos. Nas biopilhas, a aeração é realizada de forma mecânica e forçada, enquanto, na segunda, ocorre de forma natural, o que faz com que a primeira seja um pouco mais cara que a segunda em termos de aporte de energia. Ainda, nas biopilhas consegue-se um melhor controle dos lixiviados e emissões de COVs, que não se atinge no *landfarming* (SANTOS; UNGARI; SANTOS, 2008).

Para que o método tenha máxima eficiência, é preciso que, previamente, no estudo e caracterização do solo e contaminante, se avalie os microorganismos presentes no meio – se serão capazes de degradar o contaminante –, e também esses fatores físico-químicos (O₂, H₂O e nutrientes). Esse cuidado e detalhamento prévio permitem que se dose as quantidades adequadas de água, nutrientes e ar que serão injetadas no meio e, por um lado, garantir o mínimo para que os microorganismos cresçam e degradem o poluente-alvo e, por outro, evitar desperdício de recursos e que o excesso de nutrientes ou umidade cause outros danos (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Em estudo levantado pelo autor (GOMEZ; SARTAJ, 2014), utilizando consórcio de microorganismos e matéria orgânica, verificou-se uma eficiência máxima de remoção de HTP de cerca de 91%.

A principal vantagem do método é que se tem um maior controle das condições físicas, químicas e biológicas do meio e, com isso, a aceleração do processo e redução do tempo de tratamento em comparação ao que ocorreria de forma natural (atenuação natural). Além disso, por remover a camada contaminada do local de origem, evita-se ou atenua-se o espalhamento dessa contaminação para a zona saturada (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Adicionalmente, Santos, Ungari e Santos (2008) destacam algumas outras vantagens do método: o menor tempo de tratamento em relação às demais técnicas de biorremediação; melhor custo em relação às outras técnicas não biológicas; execução de projeto comparativamente simples; pode ser adaptado para maior degradação de compostos de petróleo.

Já as principais desvantagens desse método são: o aumento dos custos (escavação, remoção, transporte de solo, impermeabilização do local onde será montada a biopilha e gastos com energia para aeração e umidificação); o aumento do risco à saúde humana dos trabalhadores pela exposição ao contaminante (inalação e dermal, principalmente) que esse movimento com o solo proporciona, além da possível canalização e propagação do contaminante para outros meios (ar e água subterrânea); e a possível não eliminação do contaminante que já pode ter lixiviado para o aquífero ou encontra-se em bolsões não escavados na subsuperfície (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010); pode ser ineficiente para concentrações de hidrocarbonetos de petróleo acima de 50.000 ppm; remoção abaixo de 0,1ppm ou maior que 95% é muito difícil de se alcançar; ainda requer uma grande área para tratamento, dependendo do volume de solo a ser tratado, apesar de menor que a de *landfarming*; não eficiente quando o solo possui altas concentrações de metais pesados; pode gerar lixiviado, o que requer drenagem de fundo (SANTOS; UNGARI; SANTOS, 2008).

Por razão dessas limitações, somados aos investimentos de prevenção necessários, como Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) e treinamento prévio dos trabalhadores, essa técnica, assim como outras *ex-situ*, é adotada somente em casos em que o solo possui resíduos perigosos em altas concentrações ou em que se provou que outros métodos não seriam eficazes para se reduzir a exposição e atingir as metas de remediação no intervalo de tempo necessário (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

4.2.3 Fitorremediação

O método de fitorremediação é também um tratamento biológico, mas utiliza-se do plantio de plantas e de sua extensa adaptação a condições diversas para a remediação de contaminantes, especialmente metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos, e pode ser estruturado tanto *ex* quanto *in-situ*. O uso de vegetais promove a aeração natural do solo pela penetração e crescimento das raízes e a degradação do contaminante pela sua metabolização na sua estrutura com a ajuda de enzimas presentes nas raízes. Esse é um processo que já usado

em canaviais e em sistemas de tratamento de efluentes por *wetlands*, e visa imobilizar, degradar, bioacumular, concentrar, quebrar, conter e/ou estabilizar os contaminantes na matriz das plantas. Esses são mecanismos que minimizam o grau de risco dos contaminantes, convertendo os compostos originais a outros menos tóxicos ou persistentes ao meio (OSSAI et al., 2020; SILVA, 2009; LIM; LAU; POH, 2016).

Segundo dados de Santos, Ungari e Santos (2008), a fitorremediação é a técnica de tratamento biológica mais indicada para os casos em que o solo esteja contaminado com metais pesados, concomitantemente ou não a outros, especialmente os que se bioacumulam na cadeia trófica, como o chumbo, mercúrio e cádmio. Isso é justificado, pois, muitas plantas acumulam esses metais e os imobilizam, podendo ser mais facilmente removidos e dispostos.

Segundo abordam Lim, Lau e Poh (2016), como se trata de locais inóspitos para plantas, geralmente, os sítios contaminados com óleo diesel ou derivados de petróleo, precisam ser adequados para que o tratamento seja eficiente. Um dos principais fatores limitantes da atuação das plantas na remediação desses compostos é a quantidade de nutrientes disponível, não somente para o seu crescimento, mas também para o crescimento microbiano no solo associado às suas raízes. A adição de nutrientes deve ser bem estudada e calculada previamente para se evitar também a superdosagem, que pode trazer um desbalanço de sais no solo e migrar para outros meios, como por lixiviação para água subterrânea. Em seu estudo sobre degradação de diesel por três espécies de plantas de clima temperado-frio (*Pinus densiflora*, uma espécie de pinheiro, *Thuja orientalis*, uma planta da família dos ciprestes, e *Populus tomentiglandulosa*, espécie da família *Salicaceae*, a mesma do salgueiro), Jagtap et al. (2014) atestaram um acréscimo de eficiência de remoção de quase o dobro, de cerca de 37% para 75%, de óleo diesel num solo corrigido com nutrientes.

O processo de remediação de solos por plantas ocorre por 4 mecanismos principais: fitodegradação; fitovolatilização; fitoestabilização; rizodegradação. Esses pesquisadores acreditam que esse último é o principal mecanismo de remediação de solos por fitorremediação (LIM; LAU; POH, 2016; OSSAI et al., 2020; NASCIMENTO, 2011).

As principais vantagens do uso dessa técnica são a maior aceitabilidade pelas comunidades, visto que são métodos naturais, e promovem a sustentabilidade e melhorias do solo a longo prazo, incluindo aporte de nutrientes e estabilidade para prevenção da erosão. Adicionalmente, quando são estruturados na forma *in-situ*, são de fácil implementação e de baixo custo de manutenção, que se reduzem aos ajustes dos parâmetros limitantes, como a

quantidade de nutrientes ou microorganismos, por exemplo. Por outro lado, esse método é bastante lento quando aplicado em escala de campo, podendo levar anos para atingir as metas de remediação. Ainda, pode ser influenciado por diversos fatores do meio, que são controlados em laboratório, que podem afetar sua eficiência, como, por exemplo, o teor de nutrientes, umidade, concentração e tipo de contaminante (não é viável para altas concentrações de contaminantes de petróleo, pois se tornam tóxicos para as plantas), parâmetros físico-químicos do solo e características da(s) planta(s) utilizadas. Este último é considerado o fator principal no sucesso da técnica e, por isso, há vários estudos que buscam identificar as melhores espécies para cada tipo de tratamento, que podem resistir à toxicidade do contaminante ao qual serão expostas, tanto quanto gerar as condições necessárias para que a remediação ocorra (LIM; LAU; POH, 2016; NASCIMENTO, 2011).

Os estudos em escala de campo dessa técnica para degradação de solos contaminados com petróleo, consorciada ou não com as técnicas de biorremediação (especialmente a biomagnificação e/ou bioestimulação) ainda são incipientes, mas há uma tendência nessa direção, a chamada fitorremediação bioaugmentada. Por exemplo, estudos Yenn et al. (2014) em 4 áreas contaminadas com petróleo bruto na Índia mostraram que a adição de consórcios microbianos elevou a taxa de sobrevivência das plantas em 40% e a eficiência de remoção de cerca de 65 a quase 90% em 2 anos de tratamento. Outros autores (LEEWS; REYNOLDS; LEIGH, 2013) comprovaram a eficiência de remoção de 95% em solo remoto no Alasca após 15 anos de colonização por plantas nativas de uma área contaminada por diesel e petróleo bruto, chegando a valores menores que os estabelecidos pela agência ambiental desse estado. Esses autores, também, afirmam que essa é a melhor técnica a ser aplicada quando, além da necessidade de se reduzir as concentrações de contaminantes, a recuperação de outros parâmetros ecológicos é requerida a longo prazo (LIM; LAU; POH, 2016).

Além da aplicação em campo para técnica, outra tendência de desenvolvimento da fitorremediação são os estudos focados na bioacumulação e toxicidade dos contaminantes nas plantas para otimização de seu crescimento e remediação e, com isso, identificar espécies mais resistentes a esses ambientes contaminados com petróleo (LIM; LAU; POH, 2016). Um exemplo desse estudo foi o realizado por Redondo-Gomez, Petenello e Feldman (2014) que avaliaram os efeitos adversos de altas concentrações de petróleo o crescimento da espécie (*Spartina argentinensis*) e a concentração máxima que ela conseguiria sobreviver e continuar crescendo. Adicionalmente, como sumarizam os autores Lim, Lau e Poh (2016), melhorias mais

sustentáveis vêm sendo estudadas no processo de fitorremediação para aumentar a eficiência do método. O uso de resíduos orgânicos, biossurfactantes e bactérias que aumentam o crescimento das plantas vêm sendo estudados para aumentar o teor de nutrientes e biodisponibilidade de carbono para o crescimento das plantas usadas na técnica.

Por fim, a Tabela 2 traz um resumo comparativo entre as técnicas supracitadas no que tange suas vantagens, desvantagens, escala de tempo, eficiência de remoção e custos relativos.

4.3 Legislação Federal e Local Sobre o Tema

Valores de referência para contaminação de solos com derivados de petróleo vem sendo objeto de discussão e tentativas de padronização em legislações tanto internacionais como nacionais. Alguns países, como a Holanda, já deliberam sobre o tema a um tempo e possuem valores de referência mais restritivos para qualidade do solo, especialmente os BTEX, HPAs e HTPs, considerando suas características físico-químicas (teores de argila e matéria orgânica) e condições naturais do ambiente (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). Outro exemplo de valores de referência internacionais são os da US EPA, os chamados “*Regional Screening Levels*”), que traz parâmetros para os cenários residenciais e industriais para todos os hidrocarbonetos orgânicos voláteis (HAVs) e 9 HPAs. Já a legislação federal brasileira considera as características médias de solo nacional, através da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 420/2009, e os padrões estaduais, quando existentes, podem ou não ser mais restritivos, dependendo das características e uso do solo local. O CONAMA 420 traz os Valores Orientadores (VOs) para o solo: de Prevenção (VPs) e de Intervenção (VIs agrícola, residencial e industrial) para todos os BTEX, os VPs de 10 HPAs e VIs para 6 desses. Valores de Referência de Qualidade (VRQs - equivalentes às condições naturais ecológicas do meio) não são estabelecidos para esses compostos por tratar-se de substâncias não presentes naturalmente no meio (BRASIL, 2009).

Considerando as legislações estaduais brasileiras, a de São Paulo é a que mais se destaca por sua evolução e detalhamento e é referência para outros estados. Através da Decisão de Diretoria (DD) 256/2016, que “Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016 e dá outras providências” (SÃO PAULO, 2016), o estado traz diretrizes específicas e aplicadas às condições de qualidade de solo e estabelece os VOs para os BTEX (VPs e VIs), para VPs de 11 HPAs e VIs de 10 HPAs. Assim como a

Tabela 2: Resumo comparativo de alguns métodos de remediação (1/2) – Continua.

Método	Características / Tipo	Vantagens	Desvantagens	Escala de Tempo	Eficiência de Remoção	Custos Relativos
Lavagem de Solo (<i>in-situ</i>)	Química (com tensoativos)	- Boa eficiência de remoção para altas cargas poluidoras - Custos consideráveis, mas menores que a lavagem <i>ex-situ</i>	- Aplicação somente em região não saturada; - Aplicação limitada em solos com baixa permeabilidade e com barreiras hidráulicas; - Efluentes derivados podem ser tóxicos e/ou necessitar de tratamento (ex.: Processos Oxidativos Avançados [POAs]); - Contaminantes residuais ainda pode ser acima dos VO's; - Maior tempo de lavagem em relação ao <i>ex-situ</i> .	Horas a dias	46% - 88%	Alto
	Física (sem tensoativos)	- Alta eficiência de remoção para altas cargas poluidoras - Menor tempo do processo	- Custos elevados - Contaminantes residuais ainda pode ser acima dos VO's	Horas a poucos dias	Até ~98%	Alto
Lavagem de Solo (<i>ex-situ</i>)	Química (com tensoativos)	- Uniformidade do tratamento - Alguns POAs podem destruir os contaminantes	- Custos elevados - Contaminantes residuais ainda pode ser acima dos VO's - Emulsões resultantes podem ser tóxicas e/ou necessitar de tratamento - Aplicação limitada em solos com baixa permeabilidade	Horas a poucos dias	46% - 95%	
Biorremediação (<i>in-situ</i>)	Atenuação Natural Monitorada (ANM)	- Técnica com o menor custo - Menor interferência no ecossistema local e meio físico - Não gera resíduos ou subprodutos inorgânicos tóxicos	- Maior tempo de tratamento entre todas as técnicas; - Pode não reduzir os contaminantes a níveis aceitáveis em um tempo adequado - Restrito a concentrações de contaminantes muito baixas	Muitos meses a muitos anos	45 - 70%	Baixíssimo
	Bioestimulação ou Atenuação Natural Acelerada (ANA)	- Melhores taxas de remoção que a ANM; - Custos menores que outras técnicas de biorremediação (exceto ANM); - Degradação dos compostos contaminantes sem gerar produtos tóxicos que precisam ser tratados ou dispostos.	- Custo associado com aporte de energia e nutrientes podem ser limitantes; - Se utilizados nutrientes inorgânicos, podem gerar resíduos (excesso) em lixiviado; - Tempo de tratamento mais longo que os químicos.	Meses	49 - 99,9%	Baixo
	Biomagnificação ou Bioaugmentação	- Altas taxas de remoção em menores tempos de tratamento que a ANA e ANM; - Adaptação acelerada da microbiota; - Degradação dos compostos contaminantes sem gerar produtos tóxicos que precisam ser tratados ou dispostos.	- Maiores custos para desenvolvimento de consórcios de microorganismos específicos para cada área e testes em laboratórios e introdução de nutrientes ou oxigenação; - Riscos de desbalanceamento do microecossistema por introdução de espécies alóctones e nutrientes inorgânicos; - Tempo de tratamento mais longo que os químicos.	Poucos meses	69-97%	Médio

Fontes: Feng et al. (2001); Nascimento, 2011; Marques (2012); Correr et al. (2007); Lim, Lau e Poh (2016); Santos, Costa e Peralta-Zamora (2017); Ossai et al. (2020); Andrade, Augusto e Jardim (2010); Silva (2009); Jacques et al. (2007); Santos, Ungari e Santos (2008).

Tabela 2: Resumo comparativo de alguns métodos de remediação (2/2) – Continuação.

Método	Características / Tipo	Vantagens	Desvantagens	Escala de Tempo	Eficiência de Remoção	Custos Relativos
Biorremediação (<i>ex-situ</i>)	Landfarming	<ul style="list-style-type: none"> - Degradação dos compostos contaminantes sem gerar produtos tóxicos que precisam ser tratados ou dispostos; - Custos menores por unidade de volume comparados com técnicas não biológicas; - Operação amplamente conhecida (agricultura); - Não há geração de subprodutos tóxicos; - Maior eficiência energética e menor impacto ambiental na operação. 	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiência de remoção limitada a contaminações na superfície e subsuperfície e com menores concentrações de compostos recalcitrantes; - Requer grandes áreas e uso de maquinário para operacionalização; - Possibilidade de emissões de compostos voláteis e lixiviação para lençol freático; - Metais pesados presentes podem inibir a ação de microorganismos. 	Poucos meses a poucos anos	43 - 97%	Médio - Alto
	Biopilhas	<ul style="list-style-type: none"> - Projeto e implementação simples; - Tempo de tratamento curto; - Custo competitivo; - Menores requisitos de área que o <i>landfarming</i> ; - Maior controle de parâmetros e emissões; - Adaptável ao tipo de contaminante de petróleo e eficiência requerida. 	<ul style="list-style-type: none"> - Não muito eficiente para alta concentração (> 50.000 ppm de HTP) valores restritivos de remoção; - Metais pesados pode inibir o processo; - Requer área externa de disposição - Pode requerer drenagem de fundo para lixiviado. - Não muito eficiente para compostos poliaromáticos. 	6 meses a 2 anos	82% - 91%	Médio - Alto
Fitorremediação (<i>in-situ</i>)	-	<ul style="list-style-type: none"> - Imobilização e concentração de metais - Baixos custos de implementação e operação; - Técnica sustentável e mais aceita pelas comunidades; 	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiente para contaminantes presentes mais superficialmente e concentrações moderadas; - Limitado às condições ambientais; - Tempo de tratamento elevado. 	Meses a muitos anos	57 - 99%	Baixíssimo
Fitorremediação (<i>ex-situ</i>)	-	<ul style="list-style-type: none"> - Imobilização e concentração de metais - Pode ser eficiente para contaminação subsuperficial; - Técnica sustentável para o solo e ecossistema e mais aceita pelas comunidades; 	<ul style="list-style-type: none"> - Custos e riscos mais elevados que o <i>in-situ</i> (excavação e transporte do solo contaminado), mas ainda baixos em comparação com outros métodos; - Altas concentrações de poluentes podem ser tóxicas e limitam a aplicabilidade do método; - Tempo de tratamento elevado. 			Baixo

Fontes: Feng et al.(2001); Nascimento, 2011; Marques (2012); Correr et al. 2007; Lim, Lau e Poh (2016); Santos, Costa e Peralta-Zamora (2017); Ossai et al. (2020); Andrade, Augusto e Jardim (2010); Silva (2009); Jacques et al. (2007); Santos, Ungari e Santos (2008).

Tabela 3: Comparação entre os VOs das Normas Brasileiras (CONAMA 420 e CETESB DD 256), holandesa e norte-americana (US EPA).

Substâncias	CAS n°	SOLO (mg.kg ⁻¹ de peso seco)															
		VP				VI _{Agr}				VI _{Res}				VI _{Ind}			
		Holanda	US EPA	CONAMA 420	CETESB 256	Holanda	US EPA	CONAMA 420	CETESB 256	Holanda	US EPA	CONAMA 420	CETESB 256	Holanda	US EPA	CONAMA 420	CETESB 256
HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS VOLÁTEIS (HAVs)																	
Benzeno	71-43-2	0,110	ND	0,030	<u>0,002</u>	0,20	ND	0,06	<u>0,02</u>	ND	1,20	0,08	0,08	ND	5,10	<u>0,15</u>	0,20
Estireno	100-42-5	-	ND	<u>0,20</u>	0,50	-	ND	<u>15</u>	50	ND	6.000	<u>35</u>	60	ND	35.000	<u>80</u>	480
Etilbenzeno	100-41-4	5,00	ND	6,20	<u>0,03</u>	10,0	ND	35,0	<u>0,2</u>	ND	5,8	40,0	<u>0,6</u>	ND	25,0	95,0	<u>1,4</u>
Tolueno	108-88-3	13,00	ND	<u>0,14</u>	0,90	26,0	ND	30,0	<u>5,6</u>	ND	4.900	30	<u>14</u>	ND	47.000	<u>75</u>	80
Xilenos	1330-20-7	2,50	ND	0,13	<u>0,03</u>	5	ND	25	<u>12</u>	ND	580	30,0	<u>3,2</u>	ND	2.500	70	<u>19</u>
Soma total (HAVs)		20,610	ND	6,700	<u>1,462</u>	41,20	ND	105,06	<u>67,82</u>	ND	11.487	135,08	<u>77,88</u>	ND	84.530,10	<u>320,15</u>	580,60
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)																	
Antraceno	120-12-7	ND	ND	<u>0,039</u>	0,300	ND	ND	ND	<u>2,300</u>	ND	18.000	ND	<u>4,600</u>	ND	230.000	ND	<u>10,000</u>
Benzo(a)antraceno	56-55-3	ND	ND	<u>0,025</u>	0,200	ND	ND	9,0	<u>1,6</u>	ND	1,10	20	<u>7</u>	ND	21,0	65	<u>22</u>
benzo(b)fluoranteno	205-99-2	ND	ND	ND	<u>0,7</u>	ND	ND	ND	<u>2</u>	ND	1,10	ND	<u>7,2</u>	ND	21,0	ND	<u>25</u>
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	ND	ND	<u>0,38</u>	0,80	ND	ND	ND	<u>27</u>	ND	11,00	ND	<u>75</u>	ND	210,0	ND	<u>240</u>
Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	ND	ND	0,57	<u>0,50</u>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(a)pireno	50-32-8	ND	ND	<u>0,052</u>	0,100	ND	ND	0,4	<u>0,2</u>	ND	0,11	1,5	<u>0,8</u>	ND	2,1	3,5	<u>2,7</u>
Criseno	218-01-9	ND	ND	8,1	<u>1,6</u>	ND	ND	ND	<u>95</u>	ND	110,0	ND	<u>600</u>	ND	2.100	ND	<u>1.600</u>
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	ND	ND	<u>0,08</u>	0,20	ND	ND	<u>0,15</u>	0,30	ND	0,11	<u>0,6</u>	0,8	ND	2,1	<u>1,3</u>	2,9
Fenantreno	85-01-8	ND	ND	<u>3,3</u>	3,6	ND	ND	15	15	ND	ND	40	40	ND	ND	95	95
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	ND	ND	<u>0,031</u>	0,400	ND	ND	<u>2,0</u>	3,4	ND	1,100	25	<u>8</u>	ND	21,0	130	<u>30</u>
Naftaleno	91-20-3	ND	ND	<u>0,12</u>	0,70	ND	ND	30,0	<u>1,1</u>	ND	2,00	60,0	<u>1,8</u>	ND	8,6	90,0	<u>5,9</u>
Soma total (HPAs)			ND		9,100		ND		2.445,60	ND			5.340,6	ND			12.023,5
Soma (HPAs) ⁽¹⁾		4,1	ND	12,697	<u>8,400</u>	8,0	ND	56,55	<u>21,60</u>	ND	18.126,5	147,1	<u>58,4</u>	ND	232.386	384,8	<u>158,5</u>

Notas: Valores sublinhados são os mais restritivos para cada substância e VO, em comparação entre as 2 legislações brasileiras.

Legenda: ND - Não definido na legislação em questão | (1) Soma considerando somente os parâmetros comuns nas leis da CETESB e CONAMA.

Fontes: Informações compiladas de Andrade, Augusto e Jardim (2010), Brasil (2009), SÃO PAULO (2016) e ESTADOS UNIDOS (2020).

legislação Federal, essa DD não estabelece padrões para HTPs (SÃO PAULO, 2016). A legislação que subsidiou essa DD, a Lei Estadual nº 13.577/2009, define e estratifica os valores orientadores em 3 níveis (SÃO PAULO, 2009): VRQs, VPs e VIs.

Já a legislação estadual do Pará, onde se localiza a área de estudo de caso em questão, não possui diretrizes específicas para a problemática de áreas contaminadas (PARÁ, 2010). Portanto, para efeitos de análise comparativa desse presente estudo, serão utilizados os VOs das leis brasileiras CONAMA 420 e DD 256 do estado de São Paulo. Um comparativo entre os valores orientadores das Leis brasileiras, US EPA e a da Holanda, considerando características do solo de 0% de teor de argila e matéria orgânica, estão apresentadas na Tabela 3 (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010; BRASIL, 2009; SÃO PAULO, 2016).

4.4 Caracterização da Área – Estudo de Caso em Juruti-PA

4.4.1 Localização da Área de Estudo e Meio Físico

O local do estudo encontra-se na cidade de Juruti, oeste do estado do Pará, em um ambiente industrial (área portuária de uma mineradora), à noroeste do campo de voo da cidade. Essa cidade e o empreendimento encontram-se à margem direita do rio Amazonas, a aproximadamente 200 km (158 km em linha reta no mapa) por terra de Santarém, a segunda maior cidade do estado, e a 1579 km por terra (850 km em linha reta no mapa)⁴ de Belém-PA (CNEC, 2008). A área do empreendimento encontra-se entre as coordenadas geográficas entre 2°09'35" e 2°36'19" - S e 55°08'11" e 56°27'37" – O (CNEC, 2005). Uma visão geral da cidade, área portuária e da área de estudo encontra-se nas Figuras 2a-2c⁵ e das áreas de influência indireta e direta do empreendimento, no Anexo A.

Segundo a CNEC (2008), o clima predominante na área é o Equatorial Continental Amazônico, com umidade e temperatura elevadas e, com isso, estação chuvosa longa, perdurando por até 8 meses, com início em novembro/dezembro. A temperatura média encontra-se na casa dos 27 °C e a normal pluviométrica de cerca de 2325 mm ao ano com umidade relativa

⁴ Distâncias aproximadas pelo Google Maps (em veículo terrestre) e pelo software Google Earth Pro® (linha reta no mapa), com imagens de satélites datando de 2019.

do ar em torno de 83% durante todo o ano. Apesar do alto índice pluviométrico, a região tem uma elevada perda de água por evapotranspiração por se localizar em uma região próxima à linha equatorial e em baixas altitudes (entre 30 e 150 m).

A área da cidade de Juruti e parte oeste do estado encontra-se delimitada por altos estruturais do embasamento com as sub-bacias adjacentes, inserida no domínio da Bacia Sedimentar do Amazonas, na sub-bacia do Médio Amazonas. Os principais rios que atravessam a área de influência do empreendimento são o rio Branco e o Aruã (CNEC, 2008). Contudo, a área do estudo não é atravessada por esses rios e encontra-se próxima somente do Rio Amazonas.

Na região da cidade e do empreendimento todo ocorre a Formação Alter do Chão, com platôs residuais acima de um espesso arcabouço sedimentar avermelhado, constituído de arenitos, argilitos e siltitos. Essa formação possui um grande potencial de armazenamento de água devido às suas características hidrogeológicas: é predominantemente arenoso com argilitos friáveis; valores de transmissividade numa faixa de 130 a 790 m²/d; porosidade específica de 0,2; e coeficiente de armazenamento entre $3 \cdot 10^{-4}$ e $4 \cdot 10^{-4}$ m⁻¹. No empreendimento (porto e minas) ocorrem as litologias sequenciais descendentes de argila Belterra (caulinítica amarela) com camadas lateríticas bauxíticas e ferruginosas (bauxita nodular, laterita e bauxita maciça, a pequena profundidade e que afloram à superfície naturalmente), e argila variegada, além de depósitos de encosta e coberturas coluvionares. Na área de estudo, ocorrem, predominantemente, coberturas detríticas, composta de areia média e grossa com um pouco de cascalho fino – Anexo B (CNEC, 2008).

Em termos geomorfológicos, a área de Juruti encontra-se “no Domínio Morfoclimático em Planaltos Dissecados com Áreas Pediplanadas, que corresponde à Unidade Morfoestrutural do Planalto Rebaixado da Amazônia” (BRASIL, 1976⁶ apud CNEC, 2008, p. 42). Essa área, que se encontra num relevo de Depressão do Amazonas, é caracterizada por 2 níveis de elevação: o superior, altos platôs, relacionado a interflúvios tabulares e remanescente com coberturas argilosas com ou sem bauxita (áreas das minas); e, o inferior, de colinas com vales dissecados e ravinas, sob rochas sedimentares e do embasamento cristalino. Na área de

⁶ BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral. 1976. Projeto RADAM-BRASIL. **Pedologia**. Folha SA.21 - Santarém. Rio de Janeiro. (Levantamento de Recursos Naturais, 10).

influência direta do empreendimento, ocorrem, principalmente, as Rampas e as Colinas pequenas da Depressão, conforme mapa no Anexo C (CNEC, 2008).

Os tipos de solo predominantes na área de influência do empreendimento são o Latossolo Amarelo, em maior parte, dividido em 3 diferentes formações, associados ou não ao Neossolo Quartzarênico (CNEC, 2008):

1. Latossolo Amarelo Distrófico típico A moderado – com textura muito a argilosa, ocorre na superfície plana dos platôs, sob a Floresta Ombrófila Densa Submontana;
2. Latossolo Amarelo Distrófico petroplântico A moderado – com textura muito argilosa, ocorre nas regiões mais íngremes, das bordas dos platôs, sob o mesmo tipo de floresta que o 1.
3. Latossolo Amarelo Distrófico típico A moderado associado ao Neossolo Quartzarênico Órtico típico A moderado – o primeiro com textura média, mais arenoso que os demais, ambos ocorrem nos locais menos acidentados no segundo nível do relevo, sob a Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas.

Segundo o Mapa de solo do mesmo estudo (CNEC, 2008 – ANEXO C), na região do estudo em questão, ocorrem as formações do tipo 3 supracitado, com inclusões dos tipos 1 acima (antrópica), de textura média, e também de textura argilosa e muito argilosa (natural).

4.4.2 Meio Biótico e Antrópico

As áreas de influência direta e indireta do empreendimento encontram-se numa região originalmente dominada pelas Florestas Ombrófila Densa Submontana nos platôs, Ombrófila Densa de Terras Baixas nas vertentes e capoeiras em estágios médio e avançado de regeneração (mais detalhes no mapa de Vegetação/Uso do Solo no ANEXO D). Essas formações de vegetação encontram-se em mosaicos originados de perturbações históricas (relatos de grandes incêndios florestais que ocorreram há 24 e 37 anos e, mais recentemente, 2016) e sua regeneração natural (CNEC, 2008).

Em termos de fauna, o clima tropical associado ao tipo de vegetação e limitações territoriais de rios e igarapés permite um alto índice de endemismo e riqueza de espécies na área. Há uma predominância na área, em geral, de espécies de alto nível na cadeia trófica (CNEC, 2008). A área urbana de Juruti, localizada na porção noroeste do município, faz divisa com a área portuária do empreendimento em estudo. O acesso à cidade acontece por via fluvial ou

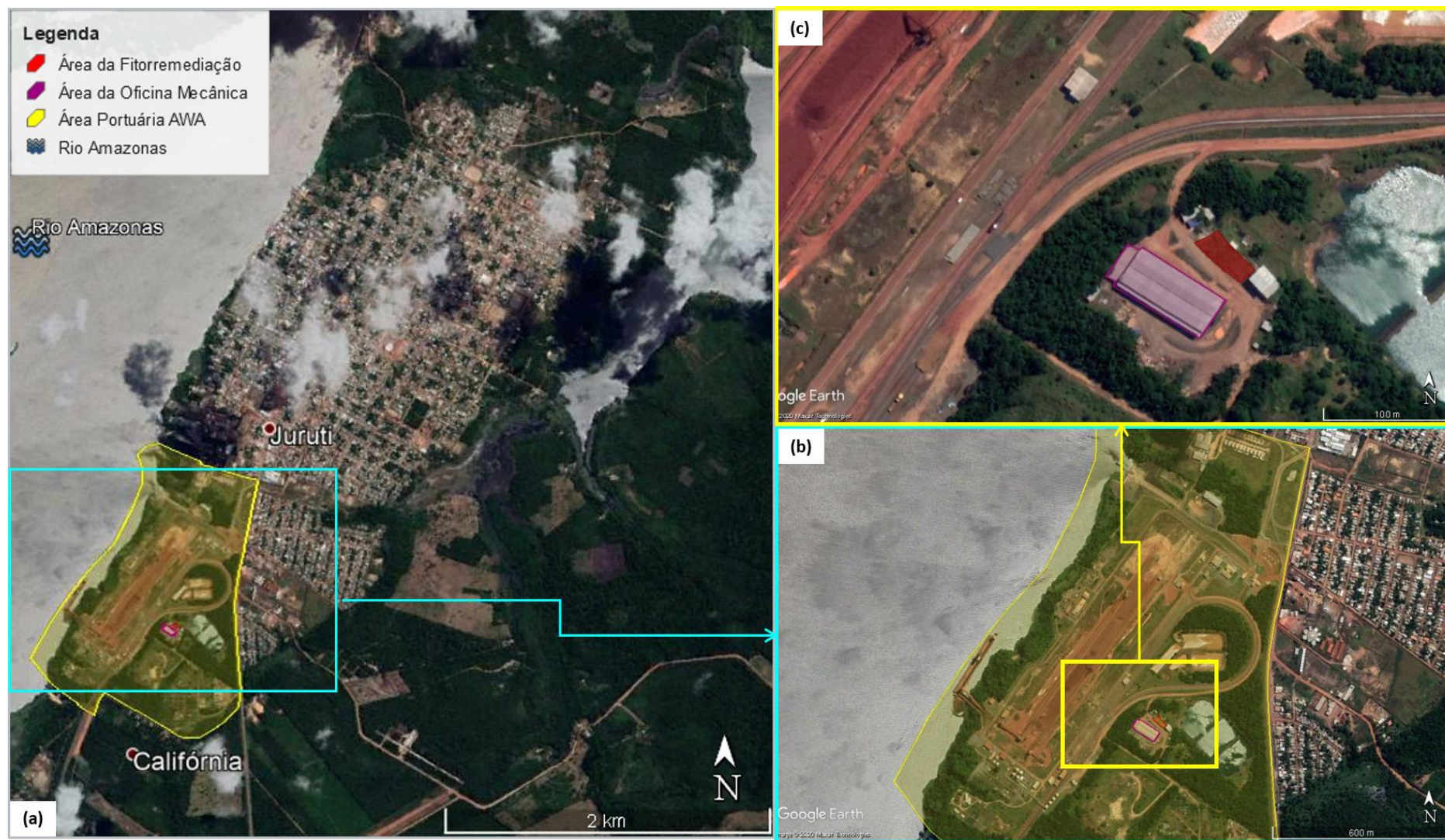


Figura 2: Mapa da Área de Juruti – Destaques para a Cidade (a), o Porto da Mineradora (b) e a Área de Estudo (c). *Fonte: Construído pela autora utilizando o software Google Earth Pro®.*

por terra de Santarém pela rodovia BR/PA-192, com um trecho feito por balsa. Ainda, há um campo de voo utilizado pela empresa para transporte de funcionários e outros passageiros na porção sul da cidade. Além do núcleo urbano, Juruti possui cerca de 250 comunidades rurais, geralmente pequenas e com poucas residências. As principais atividades na área rural são a agricultura de subsistência e pecuária (CNEC, 2008).

A área do projeto de remediação encontra-se totalmente inserida em local antropizado – ambiente industrial do porto, na cidade de Juruti (FIGURA 2). Não há, além desses estudos supracitados, nenhum outro estudo de qualquer outra natureza que seja mais específico à área de estudo em questão.

4.5 Remediação Aplicada na Área de Estudo e Resultados Parciais de Monitoramento

4.5.1 Histórico da Contaminação ⁷

Em 2014, na área ao lado da oficina mecânica do Porto da empresa (FIGURA 2c, destacado em roxo), ocorreu um incidente de um transbordo de água e óleo derivado de petróleo, majoritariamente óleo diesel usado, da caixa separadora desta mistura (FIGURA 3, item 8), contaminando cerca de 300 m³ de solo do entorno (FIGURA 3, item 9). Esse contaminante que causou o incidente foi proveniente da drenagem da área de piso da oficina central (FIGURA 3, item 4) gerado a partir dos processos inerentes do local, como os de corte, montagem, solda e manutenção de veículos. Após o reporte e investigação do incidente, o solo contaminado foi removido, armazenado em um antigo local de lavador de carros (FIGURA 3, item 6). Esse local, que era impermeabilizado, foi adaptado com uma drenagem de fundo e muretas, e coberto com lona para estocar esse solo enquanto se aguardava o processo de pesquisa e análise do(s) melhor(es) método(s) a ser(em) aplicado(s) para o seu tratamento. Nesse período, o órgão ambiental foi informado proativamente sobre o evento e consultado sobre as possibilidades de tratamento. Outros componentes da área de estudo encontram-se na Figura 3. Maiores detalhes sobre o incidente são mantidos em regime de confidencialidade pela empresa.

⁷ Informações repassadas pela empresa responsável pelo projeto.



Figura 3: Localização das estruturas da área da oficina central. Fonte: Cedido pela empresa.

4.5.2 Análise de Alternativas, Descrição da Técnica Escolhida e sua Implementação⁷

Em 2016, foi realizada uma análise de caracterização desse solo dos parâmetros MCNR, HPR e HTP, com o intuito de quantificar a contaminação e embasar a tomada final de decisão quanto ao método a ser utilizado para o seu tratamento. Essa análise foi composta de 2 amostragens direcionadas: uma do centro da pilha do solo contaminado, onde se encontrava a maior contaminação (pluma) e outra mais da borda da pilha, em que a contaminação era menos expressiva (amostras C-1 e C-2 de ago./2016 na TABELA 4, respectivamente). A drenagem de fundo, ocasionada pelas chuvas, vem sendo direcionada novamente para a caixa separadora de água/óleo.

A análise de alternativas para o tratamento desse solo considerou as opções de tratamento tradicionais: lavagem química (descontaminação), incineração, e técnicas biológicas. Contudo, como a empresa se encontra em local muito remoto e de difícil logística e acesso, a implementação das técnicas tradicionais se tornou inviável economicamente e devido ao pequeno volume de solo a ser tratado. Então, foi avaliado pela empresa que, devido ao clima e características do solo propícios à utilização de plantas, além da não necessidade legal de se tratar esse solo em um curto espaço de tempo, seria econômica e ecologicamente viável estudar uma alternativa de tratamento biológica.

A partir desses resultados da caracterização do solo e da análise de alternativas viáveis para a área de Juruti, considerando os fatores logísticos, econômicos e legais, em 2017 foi implementada a técnica de remediação por fitorremediação com a espécie gramínea *Bracharia brizantha* (capim Marandu), e na área impermeabilizada e com drenagem de fundo, ao lado da oficina central em que ocorreu o vazamento (adjacente ao antigo lavador de veículos) – Figuras 4a-4c. Essa espécie de capim foi a escolhida pela empresa considerando os seguintes fatores: i) um levantamento de estudos recentes (na época dessa avaliação) sobre o potencial de fitorremediação de espécies de *Brachiaria* para compostos de hidrocarbonetos e desenvolvimento dessa espécie mesmo em solos contaminados, como o de Aguiar et al. (2012), que indicam também que essa espécie é de fácil e rápido crescimento devido à sua rápida adaptação a condições climáticas, e de Gürtler et al. (2013) que verificou uma resistência elevada desse capim a solos contaminados com diesel; ii) possui baixo custo de manutenção; e iii) a disponibilidade dessa espécie em outras áreas da empresa, reduzindo custos com plantio e não necessidade de fabricação de mudas.

Assim, a adaptação do local e implementação da técnica escolhida tiveram um custo 600 vezes menor que a lavagem química e 250 vezes menor que a incineração, com a utilização de recursos internos já disponíveis. Então, anualmente, o monitoramento da evolução da remediação está sendo realizado por meio da coleta de 4 amostras aleatórias no solo e análise dos mesmos parâmetros da primeira análise de caracterização (FIGURAS 5a-5f). Os resultados das primeiras 2 análises de monitoramento encontram-se sumarizados na Tabela 4 (Item 4.5.3) e nos gráficos das Figuras 6 e 7 (item 5). Os detalhamentos de custos/orçamentos tanto quanto dos laudos de análise laboratoriais são mantidos em caráter confidencial pela autora a pedido da empresa e podem ser consultados mediante autorização desta.

4.5.3 Resultados Parciais do Monitoramento e Evolução da Remediação

As 2 amostras de solo para caracterização (em ago./2016) foram coletadas de forma direcionada, 1 amostra no meio da pilha de solo (C-1 – área da pluma do contaminante, de maior concentração) e 1 na borda da pilha (C-2), com o intuito de se ter uma dimensão da concentração da contaminação e se analisar as possíveis técnicas de remediação. Após essa caracterização, o solo foi espalhado pela área impermeabilizada e preparado para aplicação da técnica (plantio) e, portanto, houve um certo nível de mistura e espalhamento da pluma. Então, 4

amostras vem sendo coletadas para o monitoramento anual de forma aleatória pela extensão da área (amostras M-1.1 a M-2.4 na TABELA 4), em 4 pontos e 2 alturas: ao nível alto (15 cm a partir da superfície do solo) e ao nível baixo (15 cm acima do fundo da perfuração) – Figuras 5a-5f.



Figura 4: Fotos da preparação do solo (a) e plantio para Fitorremediação (b e c), em Maio de 2017.

Fonte: Fornecidos pela empresa mineradora.

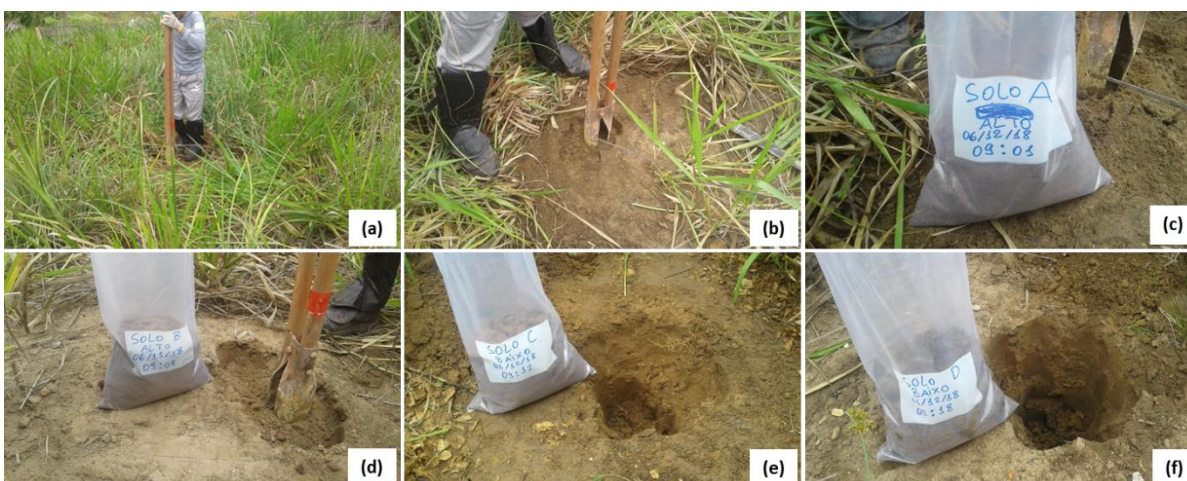


Figura 5: Fotos da primeira campanha de amostragem para monitoramento (Dez/2018) – limpeza dos locais (a), perfuração (b) e coleta das 4 amostras (c-f). Fonte: Fornecidos pela empresa mineradora.

As 3 análises foram realizadas por laboratórios diferentes e independentes, contratados pela empresa em questão através de contratos *spot* e os resultados de caracterização e das 2 campanhas de amostragem de monitoramento encontram-se sumarizados na Tabela 4. Complementarmente, os gráficos das Figuras 6 e 7 (item 5) trazem uma comparação no tempo da variação desses parâmetros.

Tabela 4: Resultados das análises laboratoriais das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo.

Parâmetro	Unidade	Amostras				Média Amostras	Desvio Padrão	% Redução ⁽⁴⁾
Ago/2016 ⁽¹⁾		C-1	C-2	-	-			
HPR		7.240,68	22,70	-	-	3.631,69	5.103,88	-
MCNR	(mg.kg ⁻¹)	36.741,50	223,12	-	-	18.482,31	25.822,39	-
HTP ^(a)		43.982,17	245,82	-	-	22.114,00	30.926,27	-
Teor de Sólidos	%	88,70	94,00	-	-	91,35	3,75	-
Relação HPR / MCNR	[adm]	1,97E-01	1,02E-01	-	-	1,96E-01	6,74E-02	-
Dez/2018 ⁽²⁾		M-1.1	M-1.2	M-1.3	M-1.4			
HPR		3,51	1,79	2,35	2,60	2,56	0,72	99,96
MCNR	(mg.kg ⁻¹)	5.830,00	9.390,00	5.580,00	2.155,00	5.738,75	2.955,70	84,38
HTP ^(a)		5.833,51	9.391,79	5.582,35	2.157,60	5.741,31	2.955,38	74,04
Teor de Sólidos	%	94,70	96,50	91,10	87,30	92,40	4,07	-
Relação HPR / MCNR	[adm]	6,02E-04	1,91E-04	4,21E-04	1,21E-03	4,47E-04	2,42E-04	-
Nov/2019 ⁽³⁾		M-2.1	M-2.2	M-2.3	M-2.4			
HPR ⁽⁵⁾		< 30,00	< 31,5	< 31,4	< 32,9	11,50	8,28	-348,78
MCNR	(mg.kg ⁻¹)	107,00	127,00	73,60	70,50	94,53	27,24	98,35
HTP ^(a)		114,00	134,20	81,50	94,40	106,03	23,05	98,15
Teor de Sólidos	%	96,98	95,70	95,60	94,33	95,65	1,08	-
Relação HPR / MCNR	[adm]	6,14E-02	5,37E-02	9,69E-02	2,53E-01	1,22E-01	3,04E-01	-

(1) Data da amostragem - antes do início da Remediação (2017). Amostras recebidas pelo laboratório em Out/2016 e relatório de análise emitido em Nov/2016. | (2) Data da amostragem - 1 ano após o início da Remediação. Amostras recebidas pelo laboratório e relatório de análise emitido em Dez/2018. | (3) Data da amostragem - 2 anos após o início da Remediação. Amostras recebidas pelo laboratório em Dez/19 e relatório de análise emitido em Jan/2020. | (4) Comparação com a amostragem do ano anterior. | (5) Cálculo de média aproximado pela diferença entre HTP e MCNR (HPR = HTP - MCNR), visto que os valores de HPR foram abaixo do limite de quantificação do método. | (a) HTP = HPR + MCNR

Fonte: Construído pela autora a partir dos laudos laboratoriais (informação confidencial) fornecidos pela empresa.

5 RESULTADOS E ANÁLISE

A partir dos resultados das análises laboratoriais de 2016, 2018 e 2019 (TABELA 4), os gráficos nas Figuras 6 e 7 foram construídos para se avaliar a evolução da técnica de remediação aplicada no caso estudado.

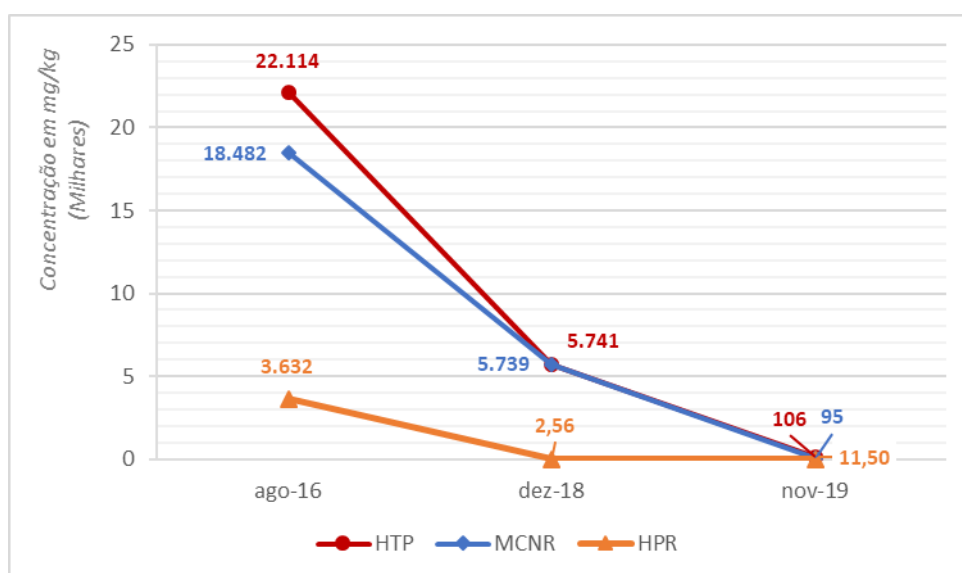


Figura 6: Gráfico dos resultados dos parâmetros analisados no site contaminado. Fonte: Construído pela autora a partir dos laudos laboratoriais (informações confidenciais) fornecidos pela empresa.

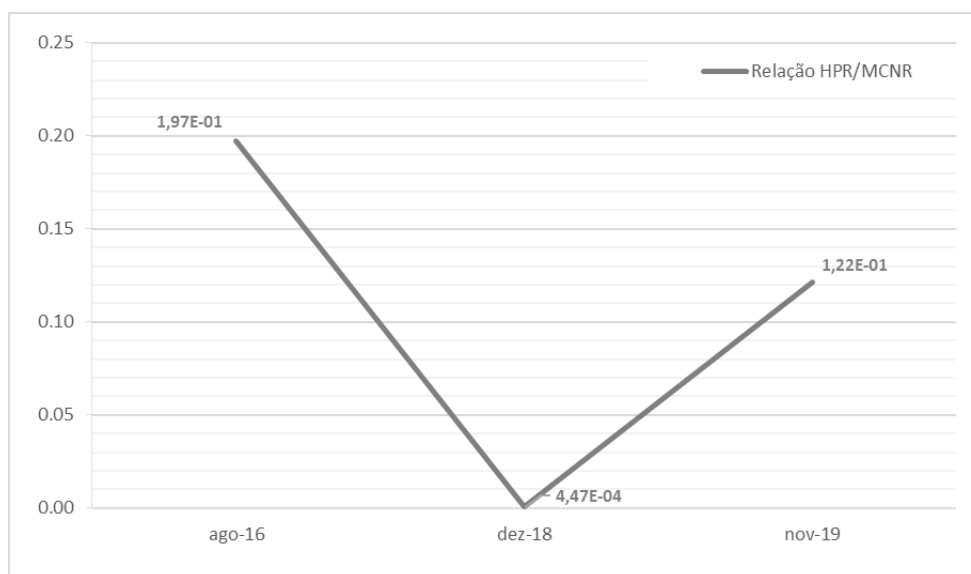


Figura 7: Gráfico da relação HPR/MCNR do site contaminado. Fonte: Construído pela autora a partir dos laudos laboratoriais (informações confidenciais) fornecidos pela empresa.

Analisando-se os resultados das análises de 2016 (caracterização – FIGURA 6), observa-se que há uma grande variação dos valores entre as amostras C-1 e C-2: ≈ 319 vezes para o HPR; 165 para o MCNR; e 179 para o HTP. Essa variação, evidenciada pelos altos desvios-

padrão calculados, pode ser explicada pela distribuição da contaminação na área e seu manejo antes da coleta das amostras não ser homogênea (distribuição anormal), o que sugere que as variáveis analisadas sejam regionalizadas, e não aleatórias. Por isso, não é recomendada a análise estatística descritiva (como a média e desvio padrão) nesse caso. Após a implantação do sistema de remediação, entretanto, houve uma mudança no padrão de distribuição da contaminação devido ao seu espalhamento no local de tratamento, tornando o local aproximadamente homogêneo. Dessa forma, a distribuição passa a ser mais próxima da normal e, portanto, pode-se utilizar de métodos descritivos para análise de dados.

Os valores de HTPs são compostos pela soma dos MCNR e HPR⁸ numa análise de cromatografia gasosa (CELINO et al., 2007). O parâmetro MCNR indica a existência de hidrocarbonetos degradados que não podem ser resolvidos por cromatografia, ou seja, os compostos individuais não podem ser discriminados em compostos separados. Esses se apresentam como uma elevação dos picos de um cromatograma (OLIVEIRA, 2006), como destacado no exemplo da Figura 8, que representa o resultado da amostra M-2.1 de 2019. Já o parâmetro HRP, fração resolvida por cromatografia gasosa, corresponde ao óleo ainda não degradado no meio, ou seja, de contaminação recente (CELINO et al., 2007).

Pelos resultados de HTP de 2016, 2018 e 2019, verifica-se que houve uma eficiência de remoção de HTPs de pouco mais de 74% no primeiro ano de tratamento e 98% no segundo, apesar de que, em literatura, a técnica de fitorremediação sozinha se mostra eficiente somente a muito longo termo (após alguns, a muitos anos). Quando considerados os resultados de HTP entre 2016 e 2019, esse valor ultrapassa os 99,7%, gerando uma concentração residual média de aproximadamente 106 mg/kg.

Essa alta eficiência do método em comparação com a literatura pode ter ocorrido devido ao processo de lavagem natural e lixiviação do contaminante do solo terem favorecido as técnicas biológicas de fitorremediação e atenuação natural. Esse favorecimento também pode ser corroborado pela diminuição da relação HPR / MCNR entre as análises de 2016 e 2018 (FIGURA 7), que indica o grau de degradação do petróleo no meio: menores valores indicam maior índice de degradação e maiores, introdução de fonte de contaminação (OLIVEIRA, 2006).

⁸ Essa informação encontra-se disponível nos laudos dos laboratórios que realizaram as análises do solo, com referência ao método de análise da US EPA 8015 C – 2007, disponível em <https://bit.ly/38NWKA0>, acesso em 04 de jul. de 2020.

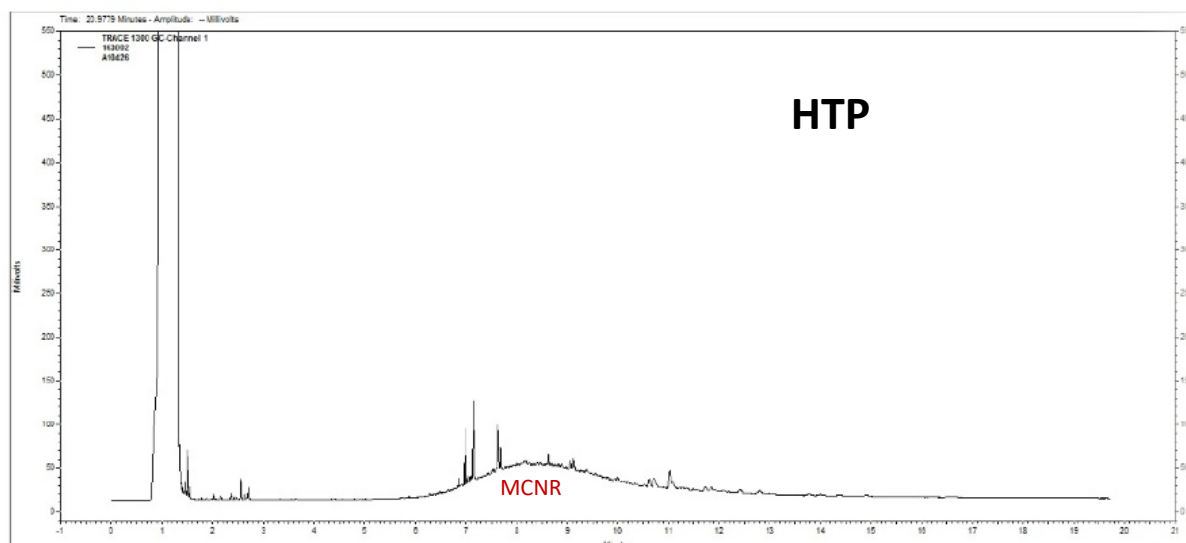


Figura 8: Exemplo de Cromatograma com destaque para a fração MCNR – amostra M-2.1 de 2019.

Fonte: Laudo de análise laboratorial (informação confidencial) fornecido pela empresa.

Por outro lado, comparando os resultados de 2018 para 2019, houve um aumento dessa razão para a mesma ordem de grandeza de 2016, principalmente devido a uma redução da concentração de MCNR (maior que 98% em relação ao ano anterior). Esse fato pode ter ocorrido devido à remoção de óleo diesel do solo tanto pela lavagem natural do solo quanto pela absorção e/ou metabolização das plantas, e não pela introdução de nova contaminação, como prevê a literatura, visto que o sistema de tratamento é controlado. Contudo, essa análise de transferência de contaminação, seja pela lixiviação ou pela metabolização das plantas não foi realizada pela empresa. Então, não se sabe à proporção que cada método removeu do solo.

Analisando-se os resultados de 2018 em comparação com os de 2016, verifica-se, ainda, que a maior parte dos HTP (HPR, principalmente) já foi removido ou metabolizado no primeiro ano de tratamento. Na análise de 2019, restam primariamente hidrocarbonetos de cadeia longa (C20-C40) que são de mais lenta degradação. Considerando esses últimos resultados e a concentração residual média até então no meio, apesar de não ser possível comparar esses parâmetros e resultados com os valores orientadores das legislações (TABELA 3), somente para se ter uma dimensão do que essa contaminação residual, até então, significa, verifica-se que ele já é menor que a soma dos HPAs previstos na CETESB para o VI industrial, mais restritivos, que também estão na CONAMA (última linha/coluna da TABELA 3), 158,5 mg/kg. Os hidrocarbonetos de cadeiras carbônicas menores, C8-C20, e os HPR na última análise já apresentam as concentrações abaixo do limite de quantificação do método.

Do ponto de vista de custos e recursos necessários para implementação dos métodos de

remediação, a análise e as comparações em literatura dessas técnicas empregadas são, na maioria das vezes, qualitativas e não comparadas com outros métodos quantitativamente. O fator financeiro, tanto quanto outros recursos, entretanto, é muito ponderado pelas empresas na decisão de qual(is) método(s) de remediação aplicar. Por isso, por muitas vezes em projetos de remediação, o tipo de tratamento do solo deve ser adaptado aos recursos disponíveis. No caso do estudo de Juruti, verifica-se que houve uma adaptação das condições estruturais e recursos já existentes no local e aproveitamento das características climáticas (calor e chuva) para favorecer um sistema composto de mais de uma técnica de remediação de forma adaptada para esse caso. Por esse motivo, observa-se, também, que a limitação de uma técnica foi suprida por outra: a técnica de separação física (lavagem) permitiu que a toxicidade do meio fosse reduzida para que as plantas e os microorganismos se adaptassem mais rapidamente ao meio contaminado, como verificado em alguns estudos de literatura. Essa estratégia gerou uma economia considerável para a empresa na implementação do tratamento.

6 CONCLUSÕES

O desenvolvimento da revisão comparativa em literatura permitiu avaliar que, apesar de existirem várias técnicas que buscam melhorar a eficiência de remoção de compostos poluentes através de mudanças no meio físico, é necessário que considere-se uma abordagem inversa, sempre que possível: como pode-se adaptar as técnicas de remediação para as características presentes no meio e os recursos (estruturais e econômicos) já presentes no meio. Com isso, durante a fase de estudo e definição das melhores técnicas, procurar-se-ia averiguar se o meio realmente possui tais limitações que justifiquem essas intervenções e não sejam gerados poluentes secundários pelo aporte em excesso de nutrientes, por exemplo.

Ainda, pode-se observar que muito autores defendem a aplicação de uma ou algumas técnicas sobressalentes a outras, por razões todas elas válidas, sejam em relação ao tempo de tratamento, recursos disponíveis, riscos ecológicos ou humanos envolvidos pela exposição ao contaminante. Em muitas dessas técnicas, principalmente as com princípios físicos e/ou químicos, destaca-se o elevado percentual de redução do contaminante em um curto espaço de tempo. Todavia, é necessário que seja feita uma análise mais aprofundada do que o residual de contaminante ainda representa de riscos em termos comparativos tanto com os valores orientadores de qualidade para o meio ecológico ou antrópico quanto de exposição real do local, tanto quanto a proporção de remoção por cada método e sua representatividade no consórcio de técnicas de remediação.

Nessa mesma linha e, em face da comparação de vantagens e limitações das técnicas, por muitas vezes, verifica-se que a(s) melhor(es) técnica(s) de remediação é(são) aquela que melhor(es) se adequa(m) às condições específicas de cada meio físico, assim como aos recursos disponíveis para os projetos. Essa hipótese foi o que ocorreu no estudo de Juruti, em que os fatores logísticos e econômicos limitaram a aplicação de técnicas físico-químicas de resultado mais imediato. Além disso, no mesmo estudo de caso, o conhecimento amplo das características do meio (clima, vegetação, dinâmica e interações bióticas e abióticas, etc) possibilitou que a adaptação de técnicas descritas na literatura acelerasse os processos de remediação do solo contaminado.

A análise estatística e confiabilidade dos resultados analíticos dependem, dentre outros fatores, do estabelecimento de uma amostragem sistematizada, considerando a variabilidade espacial inerente de variáveis regionalizadas e com um número mínimo de amostras em cada

sub-região aproximadamente homogênea. Ademais, para que esses resultados possam ser comparados com a legislação brasileira (CONAMA 420 e CETESB 256), é necessário que os parâmetros quantificados sejam os correspondentes dessas normas (HAVs e/ou HPA's individuais) ou ajustáveis a esses (como os totais de HAVs ou HPAs). Por isso, sugere-se que, em próximos projetos similares, sejam consideradas técnicas mais robustas de amostragem, com maior número de amostras, considerando as características da distribuição de dados e variáveis regionalizadas.

Verifica-se, ainda, que todas as técnicas propostas em literatura, discutidas ou não nesse estudo, possuem vantagens e desvantagens que devem ser consideradas e ponderadas em cada projeto de remediação. Portanto, como ocorrido no estudo de caso, em técnicas biológicas e físicas, recomenda-se que essas sejam usadas concomitantemente, adaptando-se de forma que uma limitação de uma técnica seja coberta pela vantagem outra, sempre com o enfoque no que pode ser simplificado considerando as características do meio físico e biótico, tanto quanto no risco gerado pelos produtos da remediação do solo (contaminação residual).

Portanto, um estudo detalhado de todas as limitações e benefícios de cada técnica de remediação, em cada caso proposto, tanto quanto um melhor comparativo de custos, é essencial para que se possa propor sistemas consorciados de tratamento, com vista tanto a maximizar a eficiência de remoção de contaminantes de solos e encontrar a melhor relação custo-benefício, quanto à principal finalidade de reduzir riscos aos atuais e potenciais aos receptores, sejam eles ecológicos ou humanos.

Tendo-se em vista as limitações em literatura, sugere-se que estudos futuros considerem as temáticas de consórcio de técnicas de remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, não somente de técnicas isoladas. Ademais, estudos de exposição de risco após tratamento de solo com hidrocarbonetos de petróleo por métodos consorciados seriam de grande relevância em comparação com métodos tradicionais e legislação.

Considerando-se, ainda, a avaliação de eficiência da utilização da *Brachiaria* como espécie fitorredutora, a análise dos resultados da técnica aplicada no estudo pode ser complementada com avaliações biométricas do vegetal utilizado, para avaliar a presença e a influência dos contaminantes no corpo do vegetal, tanto quanto um balanço de massa do contaminante, para avaliar-se o percentual de remoção de cada método componente do consórcio.

Com relação à análise de custos, tendo-se em vista a grande limitação de recursos de cada empresa, sugere-se ainda que futuros estudos considerem a uma avaliação de custo-

benefício de métodos conjuntos de forma mais detalhada, considerando a logística (localização do sítio contaminado) e recursos financeiros como fator determinante e limitantes de recursos financeiros e humanos.

Por fim, para se garantir uma maior confiabilidade e controle de qualidade de dados gerados nesses estudos de caso e aplicados, sugere-se que sejam realizados estudos de avaliação da distribuição espacial de amostras de solos contaminados com derivados de petróleo e sua influência na análise de qualidade e estatística de dados obtidos experimentalmente, com dados de geoestatística e modelagem já existentes no meio acadêmico-científico.

REFERÊNCIAS

- ABED, R. M. M.; AL-KHARUSI, S.; AL-HINAL, M. Effect of biostimulation, temperature and salinity on respiration activities and bacterial community composition in an oil polluted desert soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 98, p. 43–52, mar. 2015. Disponível em: <https://bit.ly/3fe5G45>. Acesso em: 07 abr. 2020.
- AGUIAR, C. R. C. *et al.* Fitorremediação de Solos Contaminados por Petróleo. **Revista Trópica: Ciências Agrárias e Biológicas**, São Luís - MA, v. 6, n. 1, p. 3-9, 2012. Disponível em: <https://bit.ly/38nWj1P>. Acesso em: 31 out. 2020.
- ANDRADE, J. de A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 17-43, set. 2010. Disponível em: <http://bit.ly/2Vg2P4k>. Acesso em: 24 fev. 2020.
- BAMFORTH, S. M.; SINGLETON, I. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, n. 7, p. 723-736, 2005. Disponível em: <http://bit.ly/2HmZnX3>. Acesso em: 24 fev. 2020.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2019**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2019a. Disponível em: <http://bit.ly/38ZRSYE>. Acesso em: 24 fev. 2020.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Dados de Incidentes de Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural**. Brasil: ANP, 2020. Disponível em: <https://bit.ly/2V3h7n7>. Acesso em: 5 abr. 2020.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Óleo Diesel**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. [Brasil]: ANP, 2016. Disponível em: <http://bit.ly/39dmZ37>. Acesso em: 24 fev. 2020.
- BROWN, D. M. *et al.* Comparison of landfarming amendments to improve bioremediation of petroleum hydrocarbons in Niger Delta soils. **Sci. Total Environ.**, v. 596–597, p. 284–292, out. 2017. Disponível em: <https://bit.ly/2Pac9Cr>. Acesso em: 07 abr. 2020.
- CELINO, J. J. *et al.* Fonte da Matéria Orgânica e Grau de Contaminação por Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) em Sedimentos de Manguezais na Porção Norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas. **Anais [...]**. Campinas: ABPG, 2007. Disponível em: <https://bit.ly/2Ow85wf>. Acesso em: 14 jun. 2020.
- CHANEAU, C.; ROUGEUX, G.; YEPREMIAN, C.; OUDOT, J. Effects of nutrient concentration on the biodegradation of crude oil and associated microbial populations in the soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 37, n. 8, p. 1490–1497, ago. 2005. Disponível em: <https://bit.ly/2Xb7CUN>. Acesso em: 07 abr. 2020.
- CNEC. **Relatório de Controle Ambiental – RCA: aterro industrial classe ii e usina de triagem e compostagem**. São Paulo: CNEC, 2008. 80 p

CNEC. **RIMA Projeto Juruti**: O projeto Juruti - Caracterização do empreendimento. São Paulo: CNEC, 2005. 43 p. (Capítulo 1). Disponível em: <https://bit.ly/30iDbwz>. Acesso em: 29 jun. 2020.

CNT (Confederação Nacional do Transporte). **Pesquisa CNT de rodovias 2019**: Relatório Gerencial. Brasília: CNT: SEST SENAT, 2019. Disponível em: <http://bit.ly/2vM0yDB>. Acesso em: 21 mar. 2020.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília: MMA, 30 dez. 2009. p. 81-84. Disponível em: <https://bit.ly/2CE99vk>. Acesso em: 25 maio 2020.

CORRER, C. J. et al. Aplicação “In Situ” de Surfactantes em Solo Contaminado com Petróleo e Tratamento da Água Residual c. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas. **Anais [...]**. Campinas: ABPG, 2007. Disponível em: <https://bit.ly/2xU2CtY>. Acesso em: 07 abr. 2020.

DANTAS, T. N. C. et al. The use of microemulsion and flushing solutions to remediate diesel-polluted soil. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, n. 1, vol. 1, p.26-33, 2007. Disponível em: <https://bit.ly/2EysezZ>. Acesso em: 07 abr. 2020.

ESTADOS UNIDOS. US EPA. **An Introduction to the Cost of Engineering and Institutional Controls at Brownfield Properties**. Washington, D.C: EPA, 2009. 6 p. Disponível em: <https://bit.ly/2V68pEC>. Acesso em: 05 abr. 2020.

ESTADOS UNIDOS. US EPA. **Chapter XII: Enhanced Aerobic Bioremediation**. In: ESTADOS UNIDOS. US EPA. **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan reviewers**. Washington, D.C: EPA, 2004. p. 74. Disponível em: <https://bit.ly/30lowlD>. Acesso em: 01 ago. 2020.

ESTADOS UNIDOS. US EPA. **Priority Pollutant List**. Estados Unidos: EPA, 2014. 2 p. Disponível em: <https://bit.ly/34gYFMa>. Acesso em: 05 abr. 2020.

ESTADOS UNIDOS. US EPA. **Regional Screening Levels (RSLs)**: Generic Tables. Estados Unidos: EPA, 2020. Disponível em: <https://bit.ly/2HxFw1c>. Acesso em: 26 out. 2020.

ESTADOS UNIDOS. US EPA. **Semiannual Report of UST Performance Measures**: end of fiscal year 2019. Washington, D.C: EPA, 2019. 18 p. Disponível em: <https://bit.ly/2Rtz5yn>. Acesso em: 05 abr. 2020.

ESTADOS UNIDOS. US EPA. **Use of monitored natural attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank sites**. Washington, D.C: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1999. 41 p. Disponível em: <https://bit.ly/33pt8ck>. Acesso em: 04 ago. 2020.

FENG, D. *et al.* Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods. **Minerals Engineering**, [S.l.], v. 14, n. 9, p. 1093-1100, set. 2001. Disponível em: <https://bit.ly/2yITbhs>. Acesso em: 07 abr. 2020. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0892-6875\(01\)00114-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0892-6875(01)00114-5).

GALEANO, E. **Las Palabras Andantes**. Buenos Aires: Catálogos, 1993, p. 230.

GOMEZ, F.; SARTAJ, M. Optimization of field scale biopiles for bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil at low temperature conditions by response surface methodology (RSM). **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 89, p. 103–109, abr. 2014. Disponível em: <https://bit.ly/30bowVg>. Acesso em: 07 abr. 2020.

GRUIZ, K. *et al.* Potential use of Cyclodextrins in Soil Bioremediation. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CYCLODEXTRINS, 8., 1996, Budapest. **Proceedings [...]**. Budapest: Springer, Dordrecht, 1996. p. 609-612. Disponível em: <https://bit.ly/30V15yC>. Acesso em: 07 abr. 2020.

GUARINO, C.; SPADA, V.; SCIARRILLO, R. Assessment of three approaches of bioremediation (natural attenuation, landfarming and bioaugmentation – assisted landfarming) for a petroleum hydrocarbons contaminated soil. **Chemosphere**, v. 170, p. 10–16, mar. 2017. Disponível em: <https://bit.ly/2X91mwQ>. Acesso em: 07 abr. 2020.

GÜRTLER, S. *et al.* Análise espectral de *Brachiaria brizantha* cultivada em solo contaminado por diferentes volumes de hidrocarbonetos líquidos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 16., 2013, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. Foz do Iguaçu: SBSR, 2013. p. 1533-1539. Disponível em: <https://bit.ly/3keGRHE>. Acesso em: 31 out. 2020.

JACQUES, R. J. S. *et al.* Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 1192-1201, ago. 2007. Bimestral. Disponível em: <https://bit.ly/3h5dRkA>. Acesso em: 17 maio 2020.

JAGTAP, S. S. *et al.* Phytoremediation of diesel-contaminated soil and saccharification of the resulting biomass. **Fuel**, v. 116, p. 292–298, jan. 2014. Disponível em: <https://bit.ly/30IHZmm>. Acesso em: 07 abr. 2020.

JUNG, J. *et al.* Effect of red clay on diesel bioremediation and soil bacterial community. **Microbial Ecology**, v. 68, n. 2, p. 314-323, ago. 2014. Disponível em: <https://bit.ly/2CR3yCn>. Acesso em: 07 abr. 2020.

KAIPPER, B. I. A. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel**. 2003. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em: <https://bit.ly/2QRAoXk>. Acesso em: 29 mar. 2020.

LEE, M.; KANG, H; DO, W. Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. **Water Research**, v. 39, n. 1, p.139-146, jan. 2005. Disponível em: <https://bit.ly/3faH24u>. Acesso em: 07 abr. 2020.

LEEWIS, M.-C.; REYNOLDS, C. M.; LEIGH, M. B. Long-term effects of nutrient addition and phytoremediation on diesel and crude oil contaminated soils in subarctic Alaska. **Cold Reg. Sci. Technol.**, v. 96, p. 129–137, dez. 2013. Disponível em: <https://bit.ly/3k4WzpV>. Acesso em: 07 abr. 2020.

LIM, M. W.; LAU, E. V.; POH, P. E. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil — Present works and future directions. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l.], v. 109, n. 1, p. 14-45, ago. 2016. Mensal. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.023>. Disponível em: <https://bit.ly/2XkmLnE>. Acesso em: 07 abr. 2020.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. vii, 147 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2006. Disponível em: <http://bit.ly/3c6u5YO>. Acesso em: 24 fev. 2020.

MARQUES, E. J. N. **Remediação de Solo Contaminado com Hidrocarbonetos Derivados de Combustíveis Utilizando Lavagem Oxidativa**. 2012. 173 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas, 2012. Disponível em: <https://bit.ly/2JOziba>. Acesso em: 07 abr. 2020.

MOLNAR, M. et al. Enhanced biodegradation of transformer oil in soils with cyclodextrin—from the laboratory to the field. **Biodegradation**, v. 16, n.2, p. 159–168, mar. 2005. Disponível em: <https://bit.ly/313Xyo0>. Acesso em: 07 abr. 2020.

NASCIMENTO, L. A. do. **Remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem com microemulsões**. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2011. Disponível em: <https://bit.ly/3bZH7Xh>. Acesso em: 07 abr. 2020.

OLIVEIRA, D. S. de. **Degradação do Petróleo em Ambiente Estuarino da Lagoa dos Patos Através de um Derrame Induzido**. 2006. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Oceanologia, Departamento de Geociências, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2006. Disponível em: <https://bit.ly/392v0IV>. Acesso em: 12 jul. 2020.

OSSAI, I. C. *et al.* Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review. **Environmental Technology & Innovation**, [S.l.], v. 17, p. 100526, 42p. fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526>. Disponível em: <https://bit.ly/2wlyerV>. Acesso em: 07 abr. 2020.

PARÁ. Secretaria de Estado de Meio Ambiente - SEMA. Pará. **Lei Ambiental do Estado do Pará**: Lei n. 5.887, de 9 de maio de 1995 e legislação complementar. Belém: SEMA, 2010. 58 p. Disponível em: <https://bit.ly/2OzxJjD>. Acesso em: 23 maio 2020.

PETROBRÁS. **Óleo Diesel**: Informações Técnicas. Versão 1.3. 2018. Disponível em: <http://bit.ly/2vM0yDB>. Acesso em: 07 mar. 2020.

QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; SOUZA, D. R. C. de. **Métodos de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostra de solo, sedimento e lodo**. Jaguariúna: Embrapa, 2009. 15 p. Documentos, 79. Disponível em: <https://bit.ly/2x64ek7>. Acesso em: 05 abr. 2020.

REDONDO-GOMEZ, S.; PETENELLO, M. C.; FELDMAN, S. R. Growth, nutrient status, and photosynthetic response to diesel-contaminated soil of a cordgrass, *Spartina argentinensis*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, n. 1–2, p. 34-38, 2014. Disponível em: <http://bit.ly/32EK6kr>. Acesso em: 24 fev. 2020. ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.009>.

SANTOS, A. dos; COSTA, G. da S.; PERALTA-ZAMORA, P.. Remediação de solos contaminados por processos Fenton: uma revisão crítica. **Química Nova**, [s.l.], v. 40, n. 3, p. 327-333, abr. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160187>. Disponível em: <https://bit.ly/3h2bf6Q>. Acesso em: 18 abr. 2020.

SANTOS, E.; UNGARI, H. C. N.; SANTOS, M. B. dos. **Principais Técnicas de Remediação e Gerenciamento de Áreas Contaminadas por Hidrocarbonetos no Estado de São Paulo**. 2008. 129 f. Monografia (Especialização) - Curso de Especialização de Gestão Ambiental, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas, 2008. Disponível em: <https://bit.ly/2V1pJdW>. Acesso em: 05 abr. 2020.

SÃO PAULO (Estado). COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Decisão de Diretoria nº 256, de 22 de novembro de 2016. Dispõe sobre a aprovação dos “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016” e dá outras providências. **Decisão de Diretoria Nº 256/2016/E, de 22 de Novembro de 2016**. São Paulo, SP: CETESB, 24 nov. 2016. v. 219, n. 126, p. 55-56. Disponível em: <https://bit.ly/3jc8Kks>. Acesso em: 20 maio 2020.

SÃO PAULO (Estado). **Lei nº 13.577, de 08 de julho de 2009**. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. São Paulo, SP, Disponível em: <https://bit.ly/39fxunv>. Acesso em: 20 maio 2020.

SÃO PAULO (ESTADO). SÃO PAULO (Estado). COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo**: 2019. São Paulo: CETESB, 2019. 12 p. Disponível em: <https://bit.ly/2wVrMII>. Acesso em: 05 abr. 2020.

SILVA, L. J. da. **Processo de Landfarming para Tratamento de Resíduos Oleosos**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <https://bit.ly/2Wtytep>. Acesso em: 20 maio 2020.

SINGH, S. N.; KUMARI, B.; MISHRA, S. Microbial Degradation of Alkanes. **Environmental Science and Engineering**, [S.L.], p. 439-469, 7 out. 2011. Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-23789-8_17.

SUI, H.; HUA, Z.; LI, X.; LI, H.; WU, G. Influence of soil and hydrocarbon properties on the solvent extraction of high-concentration weathered petroleum from contaminated soils. **Environ. Sci. Pollut. Res.** v. 21, n. 9, 5774–5784, 2014. Disponível em: <https://bit.ly/3hRkTdg>. Acesso em: 07 abr. 2020.

THOMÉ, A. et al. Bioventing in a residual clayey soil contaminated with a blend of biodiesel and diesel oil. **J. Environ. Eng.**, v.140, n. 11, nov. 2014. Disponível em: <https://bit.ly/332Fwim>. Acesso em: 07 abr. 2020.

URUM, K.; PEKDEMIR, T.; ÇOPUR, M. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 276, n. 2, p. 456-464, 15 ago. 2004. Disponível em: <https://bit.ly/2TbGhzf>. Acesso em: 07 abr. 2020.

VENOSA, A. D.; SUIDAN, M. T.; WRENN, B. A.; STROHMEIER, K. L.; HAINES, J. R.; EBERHART, B. L.; KING, D.; HOLDER, E. Bioremediation of an experimental oil spill on the shoreline of Delaware Bay. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, n. 5, p. 1764–1775, abr. 1996. Disponível em: <https://bit.ly/3hNdPOz>. Acesso em: 07 abr. 2020.

WIEDEMEIER, T. H. **Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater**. Denver: AFCEE (Air Force Center For Environmental Excellence), 1999. 295 p. Disponível em: <https://bit.ly/30j8iJz>. Acesso em: 27 jul. 2020.

YENN, R. et al. Phytoremediation of abandoned crude oil contaminated drill sites of Assam with the aid of a hydrocarbon-degrading bacterial formulation. **International Journal of Phytoremediation**, v. 16, n. 9, p. 909–925, jan. 2014. Disponível em: <https://bit.ly/3hRnL9M>. Acesso em: 07 abr. 2020.

ANEXO A – ÁREAS DE INFLUÊNCIA DIRETA E INDIRETA DO EMPREENDIMENTO DO ESTUDO DE CASO

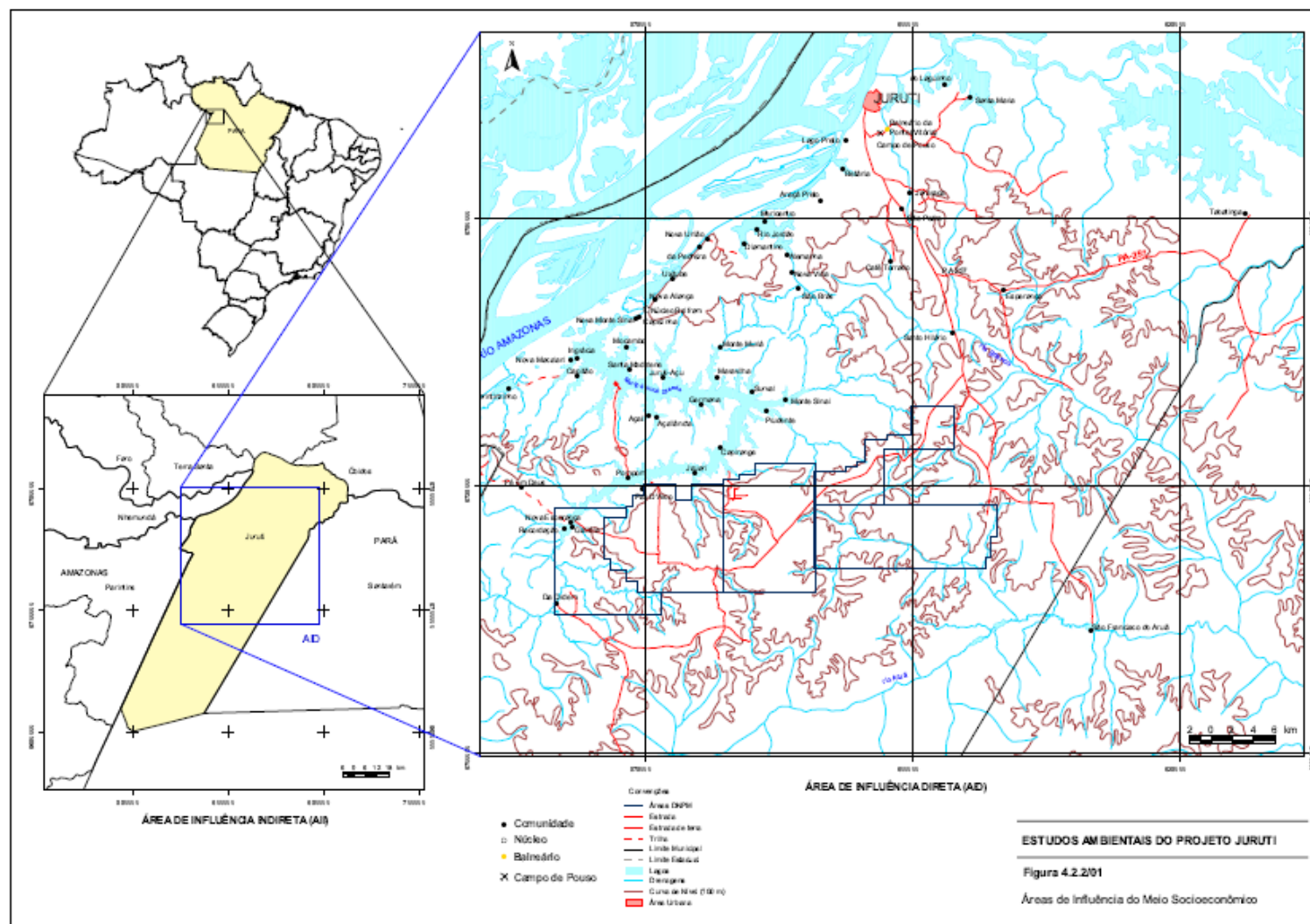


Figura 9: Mapa de Localização das Áreas de Influência Indireta e Direta do Empreendimento em Juruti. Fonte: CNEC (2008).

ANEXO B – MAPA DE GEOLOGIA DA ÁREA DE JURUTI

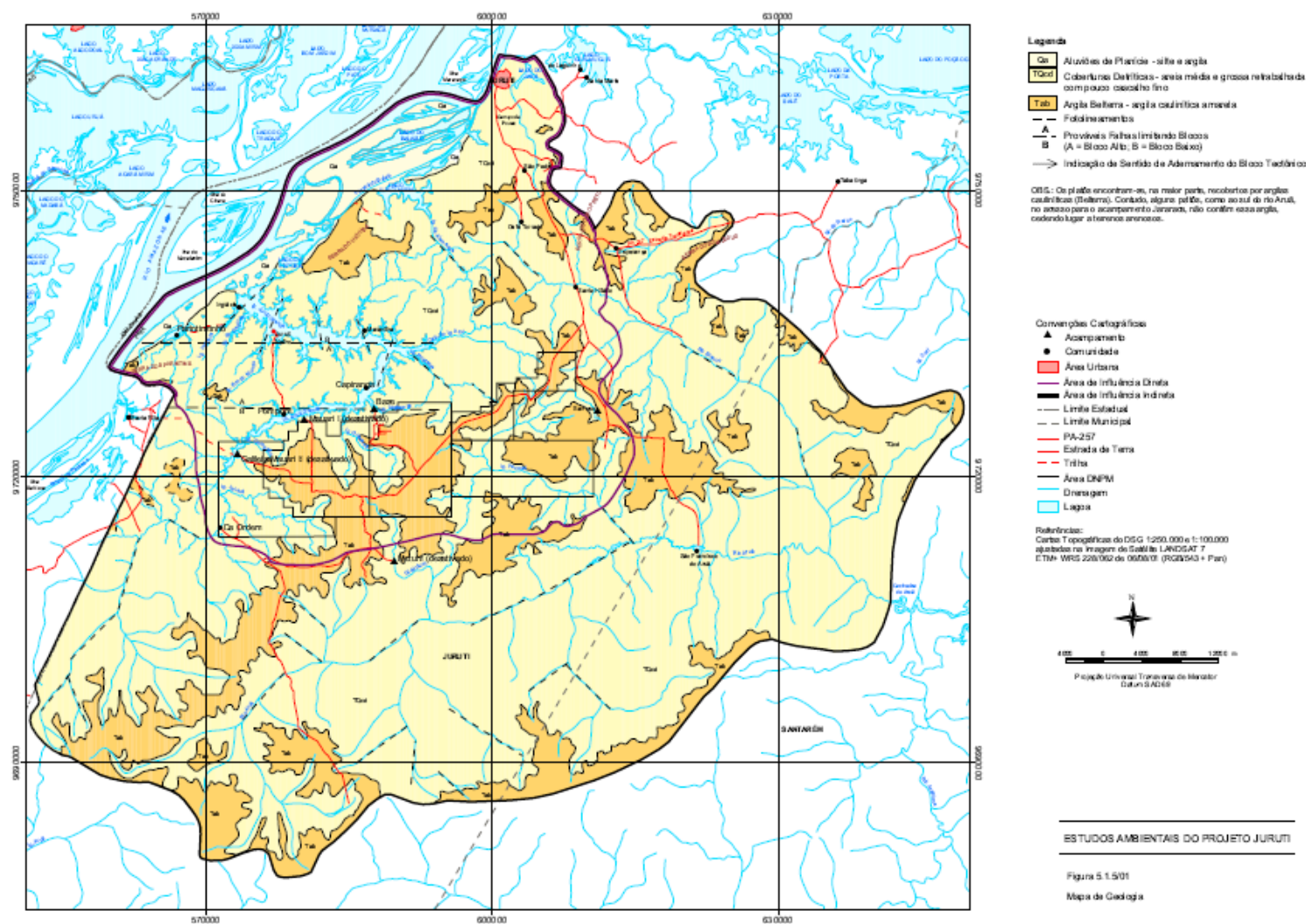


Figura 10: Mapa Geologia em Juruti. Fonte: CNEC (2008).



ANEXO D – MAPA DE VEGETAÇÃO E USO DO SOLO EM JURUTI.

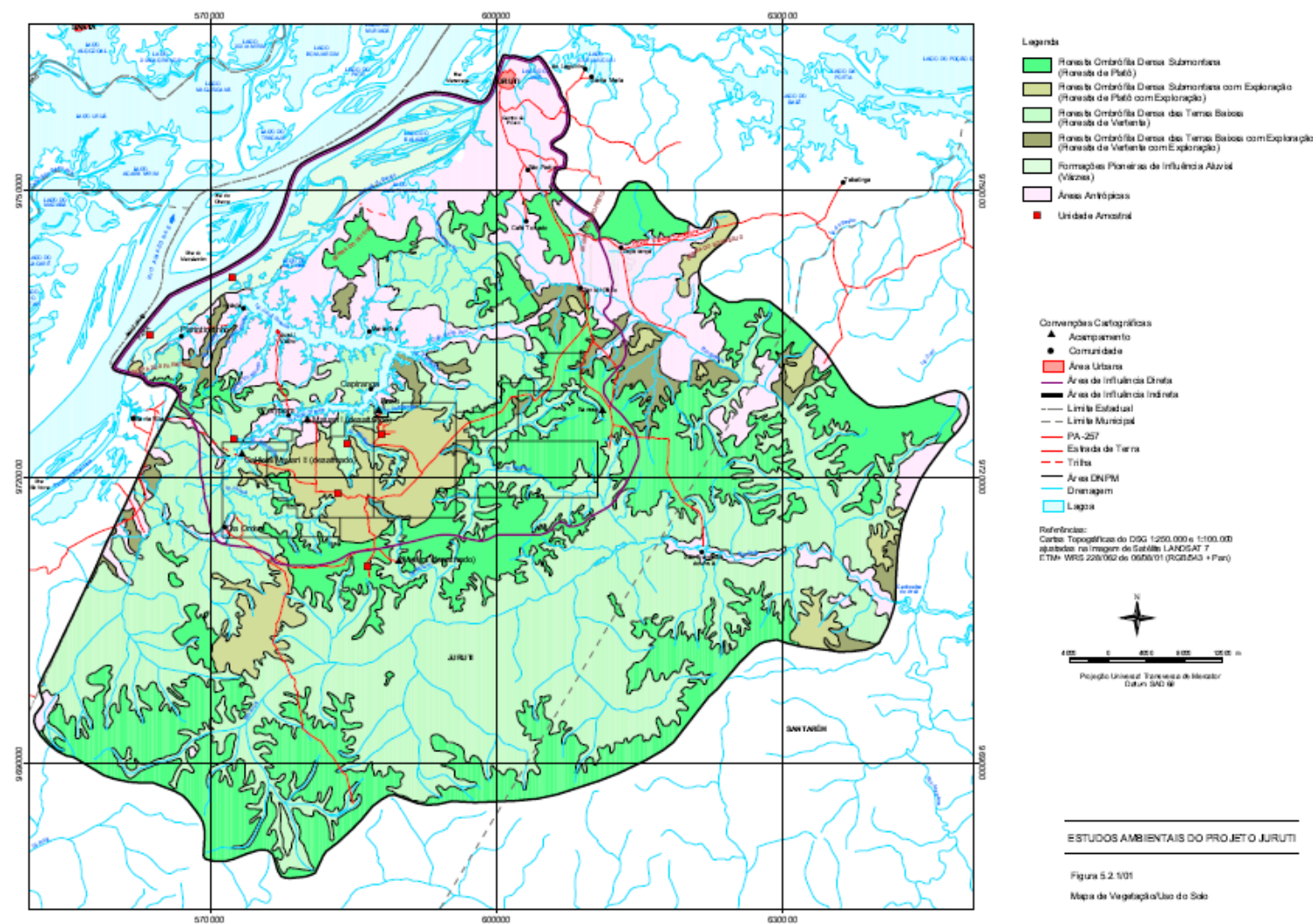


Figura 12: Mapa de Vegetação e Uso do Solo em Juruti. Fonte: CNEC (2008).