

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE GEOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOGRAFIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO GEOGRAFIA E GESTÃO DO
TERRITÓRIO



FLÁVIO DA COSTA SANTOS

UBERLÂNDIA/MG



2013
FLÁVIO DA COSTA SANTOS

**RESÍDUOS IMPREGNADOS COM ÓLEO MINERAL ISOLANTE NA
CEMIG: avaliação das técnicas de compostagem, fitorremediação e
processo oxidativo para seu tratamento.**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Geografia da Universidade Federal
de Uberlândia, como requisito parcial
à obtenção do título de **Doutor em
Geografia**.

Área de Concentração: Análise,
Planejamento e Gestão Ambiental.

Orientador: Professor Dr. Luiz
Nishiyama

Uberlândia/MG
INSTITUTO DE GEOGRAFIA
2013



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S237r Santos, Flávio da Costa, 1971 -
2013

Resíduos impregnados com óleo mineral isolante na CEMIG : avaliação das técnicas de compostagem fitorremediação e processo oxidativo para seu tratamento / Flávio da Costa Santos.-- 2013.

306 f. : il.

Orientador: Luiz Nishiyama.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Geografia.
Inclui bibliografia.

1. Geografia - Teses. 2. Biorremediação - Teses. 3. Gestão ambiental - Teses. I. Nishiyama, Luiz. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Geografia. III. Título.

CDU: 910.1



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Programa de Pós-Graduação em Geografia

FLÁVIO DA COSTA SANTOS

**“RESÍDUOS IMPREGNADOS COM ÓLEO MINERAL ISOLANTE NA
CEMIG: AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE COMPOSTAGEM,
FITORREMEDIADAÇÃO E PROCESSO OXIDATIVO PARA O SEU
TRATAMENTO”.**

Prof. Doutor Luiz Nishiyama - UFU

Prof. Doutor Diosnel Antônio Rodrigues Lopes – UNISC

Professor Doutor José Eduardo Zaia – UNIFRAN

Prof. Doutor Lujz Alfredo Pavanin - UFU

Prof. Doutor Guilherme Garcia da Silva – UFU

Data: 08 / 03 de 2013

Resultado: Aprovado



[...] “O saber se aprende com os mestres.
A sabedoria, só com o corriqueiro da vida”.
Cora Coralina - poetisa

“Assim como a semente traça a forma
e o destino da árvore, os teus próprios
desejos é que te configuram a vida”.

Emmanuel

“Óleo concentra-se nos mares, árvores viram fumaça, chuvas
corroem as casas, gases repugnantes envenenam as vidas,
materiais em decomposição acumulam-se por toda parte:
a Terra, novo domínio dos vermes e insetos, é um grande
deserto. Um alarme retumbante e insistente soa silencioso;
eras de degradação apontam para a pressa em convencer
as mentes poluídas: prevenir seria melhor que remediar,
mas remediar é melhor que amargar”

Alessandro Pietro Carro Germano

Aquilo que pensamos saber,
com frequência nos impede de aprender.

Claude Bernard.

“A disciplina é a parte mais
importante do sucesso”.

Truman Capote

Desgosto está para o coração, como a poda para a árvore...
Se dissabores nos visitam, recordemos que a vida está
Cortando o prejudicial e o supérfluo, em nossas plantas de
ideal e realização, a fim de que possamos nos renovar,
e melhor produzir.

Emmanuel



*Aos meus pais
Laerte e Onilta, ao Meu Amor, Esposa,
Amada e Companheira Lívia e aos meus
Filhos Ranver Yuri, Letícia e Maiver pelo
carinho, compreensão e estímulos recebidos.*



AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a oportunidade de uma nova existência física, mostrando-me o caminho para a minha renovação íntima e pela oportunidade de ser útil à sociedade e ao setor energético e científico.

Aos meus descendentes queridos que estão no plano espiritual, que de lá me orientam e guiam a minha jornada aqui no plano físico e terreno.

À minha alma gêmea e esposa Lívia, pelo incentivo, pelo seu amor incondicional e por ser a luz da minha vida.

Às “algemas de minha alma”, meus filhos: Ranver Yuri, Letícia e Maiver, por existirem, serem meus melhores amigos e quiçás Deus seguidores dos ideais cristãos.

Aos meus pais que me mostraram o caminho do bem e me ensinaram os verdadeiros valores da vida.

Meu especial agradecimento ao meu orientador, professor Dr. Luiz Nishiyama e meu co-orientador professor Dr. Luiz Alfredo Pavanin e ao professor Dr. Guilherme Garcia, por suas observações durante a pesquisa, pela confiança em mim depositada, pelo apoio, companheirismo, pelas idéias científicas durante o processo de ensino-aprendizagem e empenho na orientação à minha pessoa tornando possível a elaboração desta tese.

Às instituições Cemig e à ANEEL que através do meu projeto de pesquisa Cemig/Aneel D.213 permitiram-me custear a compra de equipamentos, visitas técnicas, materiais e todas as análises fisico-químicas e biológicas necessárias ao pleno desenvolvimento do projeto.

À cidade de Uberlândia, palco de desenvolvimento da minha tese e de minha mais nova etapa e experiência de vida na área ambiental.

Resumo

O presente trabalho relata o estudo de solos contaminados com óleo mineral isolante com o objetivo de propor processos de remediação que sejam mais adequados aos mesmos. Os processos de tratamento do solo englobam métodos físicos, químicos e biológicos, sendo em muitos casos necessária a combinação dos mesmos. O estudo adequado dos efeitos que podem ser desencadeados pela contaminação do solo precede de uma classificação contemplando aspectos como forma de adsorção de dessorção, processos de lixiviação, solubilização entre outros. Foram utilizados solos contaminados da região do Triângulo Mineiro, considerando a classificação realizada através dos procedimentos descritos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 10004, NBR 10005, NBR 10006 e NBR 10007. Pelos resultados obtidos pode ser verificado que a extensão da contaminação se restringe a área necessária para saturar o solo pelo óleo. Nas condições experimentais determinadas pelas normas brasileiras, a contaminação se restringe a esta área, não havendo processos de lixiviação e solubilização significativos. Tais resultados ensejam uma grande possibilidade de que a remediação para estes solos contaminados possa ser executada no próprio local contaminado sem comprometimento de processos de lixiviação e solubilização que levem ao comprometimento ambiental.

Palavras – chave: Biorremediação, Descontaminação, Logística Reversa, Óleo Mineral, Gestão Ambiental.

Abstract

This paper reports the study of soils contaminated with mineral insulating oil in order to propose remediation processes that are best suited to them. The processes of soil treatment methods involve physical, chemical and biological, and in many cases necessary combination thereof. The proper study of the effects that can be caused by the contamination of the soil above a classification comprising aspects such as adsorption desorption processes, leaching, solubilization, among others. Contaminated soils were used in the Triangulo Mineiro region, the classification being conducted following the procedures described by the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT), NBR 10004, NBR 10005, NBR 10006 and NBR 10007. From the obtained results it can be seen that the extent of contamination is limited to the area necessary to saturate the soil in the oil. Under the experimental conditions determined by Brazilian standards contamination is confined to this area, there are no processes and leaching significant. These results propose a great possibility that these remediation for contaminated soils can be implemented in the actual contaminated site without commitment and leaching processes that lead to environmental commitment.

Key Words: Bioremediation, Decontamination, Reverse Logistics, Mineral Oil, Environmental Management.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico	Descrição do gráfico	Pág.
Gráfico 1	Resultados obtidos com a degradação do óleo mineral isolante com a oxidação por peróxido de magnésio	152
Gráfico 2	Percentual de óleo presente nas amostras de solo dos tambores T1 a T8 com diferentes espécies cultivadas na profundidade de 5 a 15 cm.....	243
Gráfico 3	Percentual de óleo presente nas amostras de solo dos tambores T1 a T8 com diferentes espécies cultivadas na profundidade de 15 a 25 cm.....	244
Gráfico 4	Acompanhamento do crescimento, em altura, da espécie Girassol.....	249
Gráfico 5	Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T1 em duas profundidades.....	249
Gráfico 6	Acompanhamento do crescimento, em altura, da espécie Milheto.....	251
Gráfico 7	Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T2 em duas profundidades.....	251
Gráfico 8	Acompanhamento do crescimento, em altura, da espécie Grama Batatais / Boiadeira.....	253
Gráfico 9	Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T3 em duas profundidades.....	253
Gráfico 10	Acompanhamento do crescimento, em altura, da espécie Mamona.	255
Gráfico 11	Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T4 em duas profundidades.....	255
Gráfico 12	Acompanhamento do crescimento, em altura, da espécie Braquiária.....	257
Gráfico 13	Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T5 em duas profundidades.....	257
Gráfico 14	Acompanhamento do crescimento, em altura, da espécie Feijão Guandú.....	259
Gráfico 15	Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T6 em duas profundidades.....	259
Gráfico 16	Acompanhamento do crescimento, em altura, da espécie Soja.	261

Gráfico 17	Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T 7 em duas profundidades.....	261
Gráfico 18	Acompanhamento do crescimento, em altura, da espécie Sorgo.	263
Gráfico 19	Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T8 em duas profundidades.....	263
Gráfico 20	Acompanhamento da temperatura do experimento de compostagem na Baia 1.....	271
Gráfico 21	Acompanhamento da temperatura do experimento de compostagem na Baia 2.....	272
Gráfico 22	Acompanhamento da temperatura do experimento de compostagem na Baia 3.....	272
Gráfico 23	Acompanhamento da temperatura do experimento de compostagem na Baia 4.....	273
Gráfico 24	Acompanhamento das temperaturas dos experimentos de compostagem nas Baias: B1, B2, B3 e B4.....	274
Gráfico 25	Acompanhamento do percentual de degradação do óleo mineral e óleo vegetal presentes nas amostras das baias: B1, B2, B3 e do óleo mineral da baia B4.....	275
Gráfico 26	Produção acumulada de CO ₂ (mg) nos respirômetros durante 40 dias de incubação a partir das amostras 50/50 (50 % de composto e 50% de latossolo impregnado com óleo); 70/30 (70 % de composto e 30% de latossolo impregnado com óleo), composto, latossolo e latossolo impregnado com óleo.....	289
Gráfico 27	Média da produção de CO ₂ acumulado (mg) contendo o erro padrão e os valores de máximo e mínimo.....	290

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	Descrição da imagem	Pág.
Figura 1	Óleo mineral isolante vazando de transformador avariado. Ituiutaba (MG), junho 1991.....	28
Figura 2	Óleo mineral isolante sendo manuseado em Laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia	45
Figura 3	Óleo mineral isolante sendo manuseado em Laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia	45
Figura 4	Cadeia carbônica saturada de cadeia fechada de Óleo Mineral Isolante Naftênico.....	46
Figura 5	Cadeia carbônica aberta e ramificada de Óleo Mineral Isolante Parafínico.....	46
Figura 6	Cadeia carbônica aromática de Óleo Mineral Aromático.....	47
Figura 7	Compostos furânicos produzidos na degradação da celulose do papel de isolamento dos transformadores e detectáveis no óleo mineral isolante.....	57
Figura 8	Exemplos de substâncias utilizadas como inibidores de oxidação do óleo mineral isolante.....	58
Figura 9	Oficina de Manutenção em Equipamentos portadores de óleo mineral. Uberlândia (MG) 2008.....	60
Figura 10	Laboratório físico-químico da CEMIG. Belo Horizonte (MG), 2009.....	60
Figura 11	Laboratório físico-químico da CEMIG. Belo Horizonte (MG), 2009.....	60
Figura 12	Máquina de purificação de Óleo Mineral Isolante localizada em Belo Horizonte (MG), 2007.....	80
Figura 13	Unidade purificadora de Óleo Mineral Isolante localizada em Belo Horizonte (MG), 2007.....	81
Figura 14	Unidade de Regeneração de Óleo Mineral Isolante localizada em Belo Horizonte (MG), 2007.....	81
Figura 15	Bandeja para contenção e transporte de equipamentos contendo óleo.....	84

Figura 16	Saco plástico de alta resistência para armazenamento de resíduos oleosos. Uberlândia (MG), 2007	84
Figura 17	Fraldão utilizado para revestir o equipamento portador de óleo e evitar a continuidade de vazamento, Ituiutaba (MG), 2006.....	85
Figura 18	Regulador de Tensão- equipamento portador de óleo mineral isolante que fora sinistrado na região do Triângulo Mineiro (CEMIG), 2010.....	85
Figura 19	Transformador e Regulador de Tensão, respectivamente- equipamentos portadores de óleo mineral isolante- que foram avariados durante transporte na região da Serra da Saudade (IBIÁ-MG). 2011.....	86
Figura 20	Observação e pesagem dos resíduos oleosos para o preenchimento das colunas de vidro.....	141
Figura 21	Peróxido de Magnésio (MgO2) utilizado no experimento	141
Figura 22	Revolvimento, adição de húmus e mistura dos resíduos de óleo em caixa de madeira.....	143
Figura 23	Pesagem e preparação das colunas para receber os resíduos de óleo mineral isolante.....	143
Figura 24	Preenchimento das colunas com resíduo oleoso em diferentes proporções na mistura com húmus e composto orgânico.....	144
Figura 25	Tubos de vidro preenchidos com os resíduos homogeneizados, nos quais foram introduzidos o tubo de PVC.....	145
Figura 26	Solução de peróxido de magnésio preparada para introdução à massa de resíduos presentes na coluna.....	145
Figura 27	Solução de peróxido de magnésio na concentração de 5%, sendo acrescida à massa dos resíduos na coluna 06.....	146
Figura 28	Solução de peróxido de magnésio na concentração de 5%, sendo acrescida à massa dos resíduos na coluna 07.....	146
Figura 29	Termômetro sendo introduzido nas colunas para a realização das medições de temperatura.....	147
Figura 30	Presença de canais e formação de fungos nos resíduos presentes nas amostras contidas nas colunas de vidro.....	148
Figura 31	Geração e presença de efluente de água e óleo gerados na oxidação do óleo mineral isolante pelo processo oxidativo com peróxido de magnésio.....	149

Figura 32	Coloração mais clara do efluente de água e óleo gerado a partir dos resíduos da coluna 01.....	149
Figura 33	Coloração mais escura do efluente de água e óleo gerado a partir dos resíduos da coluna 07.....	150
Figura 34	Coloração mais clara do efluente de água e óleo gerado a partir dos resíduos da coluna 08.....	150
Figura 35	Formação de canais nas colunas de vidro, devido à liberação de oxigênio, com início de formação de fungos.....	151
Figura 36	Formação de canais nas colunas de vidro, devido a liberação de oxigênio, com início de formação de fungos.....	151
Figura 37	Local onde houve vazamento de óleo mineral isolante oriundo de transformador sinistrado na região rural de Santa Vitória.....	154
Figura 38	Composteira produzindo húmus na cidade de Uberlândia (MG).....	224
Figura 39	Três tipos de solos distintos impregnado com óleo mineral, coletados em diferentes regiões do Triângulo Mineiro sendo preparado e homogeneizado para cultivo dos vegetais.	229
Figura 40	Solo impregnado com óleo mineral, sendo despejado e homogeneizado para posterior coleta e enchimento dos recipientes.....	230
Figura 41	Solo impregnado com óleo mineral, sendo despejado e homogeneizado para posterior coleta e enchimento dos recipientes.....	230
Figura 42	Amostras de solo sendo retiradas para análises físico-químicas e geológicas.....	231
Figura 43	Tambores plásticos, partidos ao meio, contendo terra impregnada com óleo mineral isolante, sendo preparados para receber os vegetais.....	232
Figura 44	Disposição e acomodação dos tambores na casa de vegetação.....	233
Figura 45	Medição da umidade no solo impregnado com óleo mineral isolante contido nos cochos localizados na casa de vegetação.....	234
Figura 46	Medição da umidade no solo impregnado com óleo mineral isolante contido nos cochos localizados na casa de vegetação.....	234

Figura 47	Casa de vegetação construída para abrigar os vegetais cultivados durante os testes de fitorremediação.....	238
Figura 48	Medição da temperatura do núcleo do solo nos tambores da fitorremediação.....	240
Figura 49	Retirada de solo dos tambores localizados na casa de vegetação para a realização de análise físico-química quanto ao teor de graxa e óleo.....	242
Figura 50	Medições de altura dos espécimes e da temperatura no interior do cultivador 01 (um).....	245
Figura 51	Preparação do resíduo oleoso para a compostagem nos compartimentos: B1, B2, B3 e B4.....	266
Figura 52	Amostra de resíduos para compostagem preparada com (50% de resíduos de óleo mineral e terra) + (50 % de resíduos putrescíveis e húmus).....	267
Figura 53	Amostra de resíduos para compostagem preparada com (30 % de resíduos de óleo mineral e terra) + (70% de resíduos putrescíveis e húmus).....	267
Figura 54	Preparação e mistura da terra contaminada com óleo mineral isolante para a compostagem.....	268
Figura 55	Revolvimento do material que estava sendo compostado em uma das baías disponíveis para o experimento.....	268
Figura 56	Revolvimento do material que estava sendo compostado em uma das baías disponíveis para o experimento.....	268
Figura 57	Material formado por húmus, resíduos orgânicos putrescíveis semi compostados e terra contaminada com óleo mineral isolante e óleo vegetal.....	278
Figura 58	Representação do Respirômetro de Bartha. A: Tampa da cânula. B: Cânula (diâmetro entre 1 e 2 mm). C: Rolha de borracha. D: Braço lateral (diâmetro ~ 40mm; altura ~ 100 mm). E: Solução de KOH. F: Solo. G: Frasco Erlenmeyer (250 mL). H: Válvula. I: Suporte (lã de vidro). J: Filtro de cal sodada (diâmetro ~ 15mm; altura ~ 40 mm).....	287

LISTA DE TABELAS

Tabela	Descrição da tabela	Pág.
Tabela 1	Classe de partículas, diâmetro e suas respectivas características.....	113
Tabela 2	Potencial Padrão de Reação e redução para Oxidantes.....	124
Tabela 3	Vantagens e desvantagens do uso do Ozônio.....	127
Tabela 4	Vantagens e desvantagens do uso do Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂).	128
Tabela 5	Vantagens e desvantagens do uso do Reagente de Fenton.....	130
Tabela 6	Indicadores de qualidade do Solo.....	133
Tabela 7	Técnicas de Remediação adequadas em Função do Contaminante.....	135
Tabela 8	Valores do parâmetro “óleos e graxas”.....	138
Tabela 9	Valores orientadores recomendados pela legislação brasileira para qualidade de solos e obtidos nas análises das amostras....	140
Tabela 10	Peso das colunas de vidro e peso total das colunas com os resíduos.....	142
Tabela 11	Temperaturas medidas nas colunas dos experimentos no dia 22/03/12.....	147
Tabela 12	Resultados obtidos com a degradação do óleo mineral isolante com a oxidação por peróxido de magnésio.....	152
Tabela 13	Relatório da composição gravimétrica do solo.....	155
Tabela 14	Laudo de Sedimentação/Granulometria do solo.....	156
Tabela 15	Espécies cultivadas nos tambores para a fitorremediação de solo impregnado com óleo mineral.....	229
Tabela 16	Percentual de umidade contida nos tambores com Resíduos de Óleo utilizados na fitorremediação.....	239
Tabela 17	Percentual de umidade contida nos tambores em solo que não continha resíduos de óleo utilizados na fitorremediação.....	239
Tabela 18	Percentual de Óleo presente nas Amostras de Solo em diferentes tambores, com suas respectivas espécies em diferentes profundidades.	243

Tabela 19	Resumo da 1 ^a a 4 ^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo.....	245
Tabela 20	Resumo da 5 ^a a 8 ^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo.....	246
Tabela 21	Resumo da 9 ^a a 12 ^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo.....	246
Tabela 22	Resumo da 13 ^a a 16 ^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo.....	246
Tabela 23	Resumo da 17 ^a a 20 ^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo.....	247
Tabela 24	Resumo da 21 ^a a 24 ^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo.....	247
Tabela 25	Acompanhamento diário: da temperatura, do tempo e do revolvimento dos resíduos nas baias de compostagem.	270
Tabela 26	Laudo Técnico de Resíduo de Óleo Mineral Isolante, após o mesmo passar pelo processo de compostagem.....	279

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ADR – Adequado com Restrições

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

ANP – Agência Nacional do Petróleo

APMax – Área de Proteção Máxima

ASE – Área Superficial Específica

ASTM – American Society for Testing and Materials

ATP – Adenosina Trifosfato

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

CEMIG – Companhia Energética de Minas Gerais

CERH – Conselho Estadual de Recursos Hídricos

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo

CFR – Code of Federal Registry

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPAM – Conselho de Política Ambiental

COT - Carbono Orgânico Total

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

D.D.P. – Diferença de Potencial

DAC – Diretoria Acadêmica da Unicamp

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCC – Decisão Caso a Caso

DN – Deliberação Normativa

DNA – Ácido Desoxirribonucleico

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EFAP – Escola de Formação e Aperfeiçoamento Profissional

EGME – Etilenoglicol mono-etyl éter

Eh – Potencial Redox



EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ENEGET – Encontro Nacional de Engenharia de Produção

EPA – Environmental Protection Agency

EPI – Equipamentos de Proteção Individual

ETE – Estação de Tratamentos de Efluentes

FCC - craqueamento catalítico fluido

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente

FISPQ – Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde

Gibbsita – Óxido de alumínio

GLP - gás natural liquefeito

Goethita e Hematita – Óxido de ferro

HPAs – hidrocarbonetos poliaromáticos (naftaleno, antraceno, benzo[a]pireno)

IARC – International Agency for Research on Câncer

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente E Recursos Naturais

IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis

IEC – Independent Election Commission

IG – Instituto de Geografia da Universidade Federal de Uberlândia

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IPCS – International Programme on Chemical Safety

IQ – Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia

KOH – Hidróxido de Potássio

Kow – Coeficiente de distribuição n-octanol-água

Kraft – Tipo de papel fabricado a partir de uma mistura de fibras de celulose curtas e longas

Kv – Kilovolts

MO – Matéria Orgânica

MOS – Matéria orgânica sólida

MS – Ministério da Saúde

mV – Mili Volts

Na – Não se aplica a sustâncias orgânicas

NAD – Não Adequado



NBR – Norma Brasileira Regulamentadora
ND – Não detectado
NR – Normas Regulamentadoras
ONU – Organização das Nações Unidas
P&D – Pesquisa e Desenvolvimento
PAC – Conteúdo de Aromáticos Poliáclicos
PCB - Bifenilas Policloradas ou Ascarel
pH – Potencial Hidrogeniônico
POA – Processos Oxidativos Avançados
POPs – poluentes orgânicos persistentes
PTFE – Politetrafluoretileno
PVC – Plorícoreto de Vinila
qCO₂ – Quociente Metabólico do Solo
RBS – Respiração Basal do Solo
SENAC – Serviço Nacional de Aprendizagem Comercial
SF₆ – Hexafluoreto de Enxofre
SGA – Sistema de Gestão Ambiental
SIBCS – Sistema Brasileiro de Classificação
TC – Transformadores de Corrente
TP – Transformadores de Potência
UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFPR – Universidade Federal do Paraná
UFU – Universidade Federal de Uberlândia
USA – United States of America
USEPA – United States Environmental Protection Agency
USP – Universidade de São Paulo
VI – Valor de Intervenção
VP – Valor de Prevenção
VRQ – Valor de Referência de Qualidade
WOH – World Health Organization

SUMARIO

CAPITULO 1 - PROPRIEDADES, DEFINIÇÕES, ASPECTOS E IMPACTOS DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE.....	
277	
1. INTRODUÇÃO	277
1.1 Justificativas.....	288
2. OBJETIVOS.....	29
2.1. Objetivos Gerais.....	29
2.2. Objetivos Específicos.....	30
3. METODOLOGIA	30
4. REFERENCIAL TEÓRICO.....	33
4.1. A Preocupação Ambiental.....	33
4.2. O Petróleo	37
4.2.1. O Refinamento do Petróleo	40
4.3. O Óleo Mineral.....	42
4.3.1. O Óleo Mineral Isolante	43
4.3.2. As Bifenilas Policloradas (PCBs)	47
4.3.3. Propriedades Físicas, Químicas e Elétricas ideais para o Óleo Mineral Isolante	48
4.4. Manutenção Preditiva dos Equipamentos Portadores de Óleo Mineral Isolante	53
4.5. Manutenção Preventiva e o Uso de Inibidores no Óleo Mineral Isolante	55
5. DIAGNÓSTICO DO USO DO ÓLEO ISOLANTE MINERAL NA CEMIG	60
5.1. O Óleo Mineral Isolante na CEMIG.....	60
5.2. Aspectos e Potenciais Impactos do Óleo Mineral Isolante e de seus Resíduos	61
5.2.1. Aspectos e Impactos do Óleo Mineral Isolante	63
5.2.2. Saúde, Segurança e Bem Estar e Riscos no Manuseio do Óleo Mineral Isolante	64

5.3. Classificação dos Resíduos de Óleo Mineral Isolante – Riscos e Periculosidade	66
5.3.1. A classificação dos Resíduos segundo as Análises Físico-química a partir do Extrato Lixiviado	68
5.4. Tecnologias para Tratamento de Resíduos de Óleo Mineral Isolante.....	73
5.4.1. Disposição de Resíduos em Aterro Industrial	74
5.4.2. Cooprocessamento.....	76
5.4.3. Incineração	78
5.5. Tratamento, Recuperação e Regeneração do Óleo Mineral Isolante	80
5.6. Plano de Atendimento à Emergência - Vazamentos de Óleo Mineral Isolante	82
6. REFERÊNCIA - CAPÍTULO 1	86
CAPÍTULO 2 - A REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ÓLEO MINERAL ISOLANTE POR MEIO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	
.....	93
1. REFERENCIAL TEÓRICO.....	93
1.1 Contaminação	93
1.2. Atividades Potencialmente Impactantes ao Solo	94
1.3. Avaliação do Risco de Contaminação.....	94
1.4. Técnicas para Remediação de Sítios Contaminados.....	96
1.4.1. Tratamento In Situ	99
1.4.2. Tratamento Ex Situ	100
1.5. Condições Bióticas e Abióticas do Solo que interferem na Degradação de Hidrocarbonetos.....	101
1.5.1 Teor de oxigênio	101
1.5.2 pH.	101
1.5.3 Teor de água	101
1.5.4 Temperatura.	101
1.5.5 Concentração de nutrientes.....	102

1.5.6 Microrganismos.....	102
1.6. Caminhos percorridos no Solo, pelos Hidrocarbonetos, quando de Vazamentos	103
1.7. Aspectos Litológicos e Geológicos da Região do Triângulo Mineiro	106
1.8.. Caracterização Física e Geotécnica dos Solos.....	107
1.9. Aspectos que Interagem e Influenciam a Pedologia	108
1.10. Fatores Associados à Permeabilidade dos Solos	110
1.10.1. Fatores que Influenciam no Coeficiente de Permeabilidade do Solo....	112
1.11. Propriedades e Funções do Solo	113
1.12. Classificação dos Solos	115
1.12.1. Quanto à Maturidade	115
1.12.2. Quanto à Constituição	116
1.12.3. Quanto ao Horizonte Diagnóstico	119
1.13. Processos Oxidativos Avançados (POA) na Descontaminação de Solo Impregnado com Óleo Mineral Isolante (Hidrocarbonetos).....	121
1.13.1. POA Envolvendo Ozônio (O_3).....	126
1.13.2. POA Envolvendo H_2O_2 (Peróxido de Hidrogênio)	Erro! Indicador não definido.
1.13.3. POA Envolvendo Peróxido de Oxigênio (H_2O_2 / UV - Ultra Violeta).....	127
1.13.4. POA Envolvendo Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$)	128
1.13.5. POA Envolvendo Foto Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+} + UV$)	130
1.14. Uso dos POA combinado à Remediação Natural sobre a Sorção e a Qualidade do Solo.....	131
1.15. O Peróxido de Magnésio	135
2. OBJETIVOS.....	136
3. METODOLOGIA E MATERIAS UTILIZADOS.....	136
3.1. Definição do Parâmetro Químico de Controle.....	136
3.2. Classificação do Material de Estudo Segundo a NBR 10.004/2004	137

3.3. Processo Oxidativo Utilizando o Peróxido de Magnésio (MgO ₂).....	141
4. EXPERIMENTOS E RESULTADOS OBTIDOS COM O USO DO PERÓXIDO DE MAGNÉSIO SOBRE OS RESÍDUOS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE	142
4.1. Tratamento de Resíduos de Óleo Mineral Isolante com Peróxido de Magnésio	142
4.2. Resultados Obtidos com a Oxidação dos Resíduos de Óleo Mineral Isolante pelo Uso do Peróxido de Magnésio	146
5. EXPERIMENTOS E RESULTADOS OBTIDOS SOBRE A CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SOLO	153
5.1Características Gerais da Área de Ocorrência de Contaminação de Óleo	153
5.1.1 – Descrição da Área	153
5.2. Análise Física do Solo.....	155
6. EXPERIMENTOS E RESULTADOS OBTIDOS SOBRE OS PROCESSOS QUÍMICOS E OXIDATIVOS DOS RESÍDUOS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE ..	157
7. DELIBERAÇÕES CONCLUSIVAS.....	159
8. REFERÊNCIAS – CAPÍTULO 2	160
CAPÍTULO 3 - A REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ÓLEO MINERAL ISOLANTE POR MEIO DOS PROCESSOS DE FITORREMEDIAÇÃO E COMPOSTAGEM	172
1. REFERENCIAL TEÓRICO.....	172
1.1. Remediação	172
1.2. Ação dos Microrganismos	176
1.2.1. Biodegradação Aeróbia e Anaeróbia	179
1.3. Avaliação do Risco de Contaminação.....	180
1.4 – Caracterização do local para Implementar a Biorremediação “in situ”	182
1.4.1. Características Físicas e Geológicas do Local	182
1.4.2. Características Químicas	182
1.4.3. Características Biológicas.....	183
1.5. Técnicas para Remediação Aplicadas a Sítios Contaminados	183

1.5.1. Biorremediação Intrínseca (natural).....	184
1.5.2. Bioestimulação.....	188
1.5.3. Bioaumento (“ <i>bioaugmentation</i> ”).....	190
1.5.4. O Uso de Biosurfactantes na Remediação de Áreas Contaminadas.....	192
1.6. A Biorremediação dos Hidrocarbonetos de Petróleo no Solo	193
1.7. Fitorremediação	196
1.7.1. Mecanismos Utilizados na Fitorremediação	200
1.8. Características das Espécies Vegetais para Uso na Fitorremediação.....	206
1.9. Potencialidades para o Uso da Fitorremediação.....	208
1.10. Riscos e Inconvenientes para o uso da Fitorremediação.....	210
1.11. A adubação do Solo durante a Fitorremediação	212
1.12. A Fitorremediação de Hidrocarbonetos de Petróleo	214
1.13. Fichas Botânicas das Espécies Utilizadas na Parte Experimental.....	217
1.14. A Compostagem dos Resíduos Orgânicos Putrescíveis	221
1.15. Critérios de Localização e Utilização da Composteira	223
1.16. Características dos Resíduos e do Húmus	227
2.1. Informações Preliminares	227
2.2. Materiais, Infraestrutura e Equipamentos Utilizados	229
2.3. O Plantio das Mudas e Sementes.....	233
2.4 - Purificação do solvente utilizado para extração de óleos e graxas das amostras	235
2.5. Testes para o Resíduo Bruto	235
2.6. Procedimentos para Lixiviação	236
2.7. Procedimentos para a Solubilização	237
3. RESULTADOS OBTIDOS SOBRE A FITORREMEDIAÇÃO DE RESÍDUOS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE.....	238
3.1 - Condições Experimentais do Cultivo	238

3.2. Obtenção do Percentual de Óleos e Graxas contidos nos Resíduos de Solo	240
3.3. Monitoramento Semanal nos Cultivadores com Resíduos de Óleo: Temperatura Interna, Horário da Coleta, Clima do dia e Altura dos Vegetais Cultivados	244
3.4. Análise Crítica da Taxa de Crescimento Individual dos Vegetais Cultivados em relação à Descontaminação do Solo nos Tambores com Resíduos de Óleo T1 a T8.....	247
3.4.1. Cultivador T1 – Girassol	248
3.4.2. Cultivador T2 - Milheto.....	250
3.4.3. Cultivador T3 – Grama Boiadeira // Grama Batatais.....	252
3.4.4. Cultivador T4 – Mamona ou Palma-de-cristo.....	254
3.4.5. Cultivador T5 – Capim-braquiária	256
3.4.6. Cultivador T6 – Feijão Guandu	258
3.4.7. Cultivador T7 – Soja	260
3.4.8. Cultivador T8 – Sorgo	262
3.5. Análise Crítica da Fitorremediação	264
4. MINERALIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE OBTIDOS A PARTIR DA COMPOSTAGEM	265
5. ACOMPANHAMENTO DA BIODEGRADAÇÃO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE PELO MÉTODO DE RESPIROMETRIA DE BARTHA.....	286
5.1. Considerações sobre a Respirometria	286
5.2. Análise Crítica dos Resultados	288
6. CONCLUSÃO	290
6.1. Deliberações Referente à Fitorremediação dos Resíduos	290
6.2. Deliberações Referente à Compostagem dos Resíduos	291
6.3. Deliberações Referente à Respirometria e Biodegradação do Óleo Mineral Isolante	293
7. REFERÊNCIAS – CAPÍTULO 3	294



CAPITULO 1 - PROPRIEDADES, DEFINIÇÕES, ASPECTOS E IMPACTOS DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE

1. Introdução

O comprometimento com a qualidade ambiental é a condição básica dos princípios que conduzem as atividades da CEMIG¹. Por meio de seus programas, a empresa busca enfatizar a preocupação sobre a conscientização em relação à questão ambiental.

Essa forma de atuar, prevista na política ambiental da empresa, e ainda, presente em cada etapa dos trabalhos e rotinas operacionais, valoriza os empregados, a própria companhia e garante o desenvolvimento sustentável. As ações ambientais da CEMIG podem ser consideradas pioneiras no contexto estadual e nacional. Com inúmeras parcerias nas pesquisas e nos levantamentos com Universidades e Centros de Pesquisa, a empresa possui um grande acervo de dados ambientais, os quais têm servido ao meio científico, aos órgãos e entidades interessadas na preservação do meio ambiente e, sobretudo, à sociedade.

As empresas são responsáveis por aqueles que nela trabalham e pelos impactos sociais sobre a comunidade onde se inserem. A contaminação do meio ambiente, proporcionada pelo óleo nas atividades da CEMIG, é considerada uma falha

¹ CEMIG – Companhia Energética de Minas Gerais.

operacional grave, somente admissível em acidentes, não podendo em hipótese alguma ocorrer constantemente ou continuamente (Figura 1).

No caso de vazamento acidental de óleo mineral deve-se realizar a contenção do líquido para que o mesmo não continue incidindo e atingindo o piso ou solo continuamente.



Figura 1: Óleo mineral isolante vazando de transformador avariado. Ituiutaba (MG), 1991.
Fonte: próprio autor.

1.1 Justificativas

Este projeto apresenta-se como uma oportunidade para atendimento às necessidades da CEMIG e do setor elétrico nacional de reduzir custos e tratar de forma ecologicamente correta e sustentável os resíduos impregnados por óleo mineral isolante oriundo de suas atividades operacionais. Tal estudo possibilita a busca, aperfeiçoamento e o desenvolvimento de tecnologias para a descontaminação de resíduos de solo, serragem, areia e outros materiais sorvidos por óleo mineral isolante.

Considerados perigosos, ter-se-á a intenção de transformá-los em resíduos não prejudiciais ao meio e assim possibilitar um destino final com o mínimo impacto

possível ao ambiente. O óleo mineral, número da ONU² 3082 classe 9, possui as propriedades de ser bioacumulativo e provocar a morte de organismos vivos. Além disso, possui características de poder alterar as propriedades físicas das águas superficiais, subterrâneas e do solo, impossibilitando a sua aeração.

Todos os anos, durante as atividades de rotina da CEMIG, são gerados resíduos oleosos. Para se imaginar a dimensão do quantitativo, entre os anos de 2006 e 2007 foram geradas 2.171 (duas mil, cento e setenta e uma toneladas) de resíduos impregnados com óleo mineral isolante nas atividades da empresa, os quais foram encaminhados para o coprocessamento dos resíduos, em empresas licenciadas.

Dessa forma, vislumbra-se a necessidade de apontar caminhos, direções e linhas de trabalho para a solução, com foco na prevenção e mitigação do problema. Internamente na CEMIG é almejado o alinhamento com a legislação ambiental, política ambiental da corporação e decisões da presidência da empresa, pois o respeito e a valorização do meio ambiente faz parte do seu planejamento estratégico e do seu caminhar rumo à sua sustentabilidade.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho foi estudar/pesquisar o tratamento de solos e resíduos contaminados por óleo mineral isolante utilizando métodos físicos, químicos e biológicos.

² ONU – Organização das Nações Unidas. Este número tem origem no Manual para Atendimento de Emergências com Produtos Perigosos, editado e publicado pela ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química, 2002.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desenvolvidos pelo estudo estão descritos a seguir:

- Desenvolvimento, em escala de bancada, de uma metodologia ou técnica para a descontaminação de solos contaminados por óleo mineral gerados nas atividades da CEMIG com vistas à sua descontaminação e ao seu adequado descarte final, uma vez que os mesmos não podem ser destinados aos lixões, aterros sanitários ou aterros industriais;
- Atuação diretamente com a pesquisa, a produção de experimentos, a análise e a observação a partir do uso de técnicas de fitorremediação, biorremediação e processos oxidativos avançados para o tratamento destes resíduos provenientes de uso e armazenamento de equipamentos da rede elétrica;

3. Metodologia

A metodologia de avaliação, identificação e elaboração de proposta de trabalho para a descontaminação *in situ* dos resíduos de óleo mineral isolante foi formatada a partir de estudos acadêmicos e laboratoriais no âmbito do IG³ com o apoio do IQ⁴, na CEMIG em Uberlândia, e também com visitas técnicas em empresas do setor elétrico para troca de experiências nas aulas regulares.

³ IG – Instituto de Geografia. Universidade Federal de Uberlândia.

⁴ IQ – Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia.

O desenvolvimento do trabalho consistiu no levantamento de dados sobre a temática dos resíduos oleosos gerados nas atividades da empresa na região do Triângulo Mineiro.

Assim, com os dados levantados, os mesmos foram transformados em um diagnóstico de consistência apurada. A partir do diagnóstico realizado foram buscadas informações na literatura, em referencial teórico disponível e em outras empresas ou concessionárias que possam subsidiar o trabalho proposto.

O trabalho norteou-se a partir de análises e do uso de técnicas de: caracterização físico-química, metodologia analíticas, análise geológica, processos oxidativos avançados, tratamentos biológicos com biorremediação e fitorremediação em condições de bancada e de campo, em situações de aerobiose e anaerobiose.

A análise de parâmetros físico-químicos permitiu-se acompanhar o processo de degradação da matéria orgânica contaminante. Inicialmente, o solo contaminado com o óleo mineral isolante oriundo do campo foi caracterizado quanto à composição e quantidade de óleo presente, obedecendo-se normas adequadas: ABNT NBR: 10.004, 10.005, 10.006 e 10.007, para classificação, amostragem, obtenção de lixiviado e obtenção de solubilizado.

Os procedimentos analíticos para o desenvolvimento das análises físico-químicas foram baseados nos métodos recomendados pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), sendo analisados os seguintes parâmetros: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), pH, Carbono Orgânico Total (COT), óleos e graxas, caracterização cromatográfica do óleo bruto e tratado, espectroscopia de absorção na região do infravermelho da fase sólida, antes e após tratamento.

O estudo do fracionamento do óleo, após reação com agentes oxidantes foi feito analisando-se os óleos e graxas na fase aquosa, além daqueles presentes no óleo livre e remanescente no solo, após filtragem. Foram avaliadas as formas de adição do agente oxidante, a fim de se verificar o desprendimento do óleo aderido.

Outras metodologias pertinentes para a caracterização dos resíduos foram determinadas no decorrer do próprio trabalho experimental. O processo Foto-Fenton foi estudado com o uso do peróxido de magnésio (MgO_2), em várias concentrações (v/v), adicionado ao sistema numa razão estequiométrica em relação à DQO, assumindo-se sua completa oxidação.

O tratamento biológico ou biorremediação envolveu a caracterização do solo em termos de teor de matéria orgânica, concentração de nitrogênio, concentração de óleo e graxas, concentração de fósforo, teor de umidade, capacidade de campo, pH, umidade e contagem microbiana. Foram realizados testes de compostagem com cultura de microrganismos decompositores, bem como o uso de plantas para testes de fitorremediação.

E ainda, foi avaliada a necessidade de adição de macro e micro nutrientes visando o enriquecimento do meio com vitaminas para melhoria do crescimento dos microrganismos, o que pode refletir numa melhora na biodegradação da fonte de carbono (óleo mineral). Também foi avaliada, ainda, a necessidade de adição de biossurfactante ao meio, visando melhorar a biodegradação do óleo mineral. Testes com o material impregnado por óleo mineral isolante aconteceram em condições de aerobiose e anaerobiose.



Como resposta do sistema, foi acompanhada a remoção de óleo mineral em relação às variáveis: teor de matéria orgânica, extração de óleos e graxas e se possível concentração de carbono orgânico total.

De acordo com a direção dos trabalhos que foram desenvolvidos as etapas biológicas e oxidativas aconteceram de forma simultânea e em série, dependendo dos resultados, a fim de se atingir um máximo de degradação do óleo mineral.

Teve-se ainda, a intenção de buscar o histórico de acidentes com equipamentos e tambores portadores de óleo mineral isolante, quantidade de resíduos gerados, local de armazenamento, análises laboratoriais dos solos contaminados. Apurados os dados, foi realizada a elaboração de uma proposta de gerenciamento dos resíduos gerados contendo um novo modelo de logística reversa para os resíduos de hidrocarbonetos que tenha vantagens sobre o atual de incineração.

4. Referencial Teórico

4.1. A Preocupação Ambiental

Segundo Galdino et al. (2002), as empresas implantam sistemas de proteção ambiental tanto por imposição do mercado, como por iniciativa própria visando retorno financeiro no futuro. Em ambas as situações, a antecipação das questões ambientais é uma estratégia comum e visa prevenir as fiscalizações dos órgãos ambientais garantindo-se à tutela a um meio ambiente saudável para estas e para as futuras gerações.

Considerando a implantação de Sistemas de Gestão Ambiental (SGA) em empresas, existem normas técnicas criadas para prover as organizações de elementos para implantar um SGA eficaz, para especificar requisitos para que este sistema capacite a empresa a desenvolver e implementar política e objetivos que considerem os principais aspectos ambientais significativos (DONAIRE, 1996).

Uma destas normas é a ABNT NBR ISO 14001:2004, publicada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), baseada na norma ISO 14001:2004, publicada pela International Organization for Standardization (ISO). A norma ABNT NBR ISO 14001:2004 também considera esta nova preocupação com o atendimento e demonstração de um desempenho ambiental correto por parte das organizações, por meio do controle dos aspectos e impactos das suas atividades, produtos e serviços sobre o meio ambiente, coerente com sua política e seus objetivos ambientais. (ABNT NBR ISO 14001:2004).

O aspecto ambiental é uma característica, uma particularidade de uma atividade, produto ou serviço que pode interagir com o meio ambiente em situação normal ou de risco. O efeito do aspecto no meio ambiente é o impacto ambiental. A expressão “impacto ambiental” teve uma definição mais precisa, nos anos 70 e 80, quando diversos países perceberam a necessidade de se estabelecer diretrizes e critérios para avaliar efeitos adversos das intervenções humanas na natureza (GALDINO et al. 2002).

A definição jurídica de impacto ambiental no Brasil vem expressa no art. 1º da Resolução 01, de 23/01/1986 do CONAMA, nos seguintes termos: “Considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia

resultante das atividades humanas, que direta ou indiretamente, afetam-se: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos naturais”.

O Impacto ambiental é a alteração do meio ou de algum de seus componentes por determinada ação ou atividade. Estas alterações precisam ser quantificadas, pois apresentam variações relativas, podendo ser positivas ou negativas, grandes ou pequenas. O que caracteriza o impacto ambiental, não é qualquer alteração nas propriedades do ambiente, mas as alterações que provoquem o desequilíbrio das relações constitutivas do ambiente, tais como as alterações que excedam a capacidade de absorção do ambiente considerado. Porém o impacto ambiental é entendido como qualquer alteração produzida pelos homens e suas atividades, nas relações constitutivas do ambiente (BRANCO, 1987).

Por gestão ambiental entende-se o conjunto de princípios, estratégias e diretrizes de ações e procedimentos para proteger a integridade dos meios físicos e bióticos, bem como a dos grupos sociais que deles dependem. Esse conceito inclui, também, o monitoramento e o controle de elementos essenciais à qualidade de vida, em geral, e à salubridade humana, em especial. (DONAIRE, 1996).

Suas atividades envolvem o monitoramento, o controle e a fiscalização do uso dos recursos naturais, bem como o processo de estudo, avaliação e eventual licenciamento de atividades potencialmente poluidoras. Envolve, também, a normatização de atividades, definição de parâmetros físicos, biológicos e químicos dos elementos naturais a serem monitorados, assim como os limites de sua

exploração e/ou as condições de atendimento dos requerimentos ambientais em geral. (GALDINO et al., 2002).

A Gestão Ambiental visa ordenar as atividades humanas para que estas originem o menor impacto possível sobre o meio. Ela é consequência natural da evolução antrópica. E, "gerir" ou "gerenciar" significa saber manejar as ferramentas existentes da melhor forma possível. Este manejo compreende o uso racional dos recursos naturais. Recursos esses, que possuem reservas finitas, para os quais se devem buscar soluções através de tecnologias mais adequadas ao meio ambiente. (JABBOUR et al., 2008).

As necessidades básicas devem ser atendidas usando-se o princípio da redução, reciclagem, da reintegração, mineralização e da valorização ambiental dos resíduos. O conceito de desenvolvimento sustentável surge como contraponto aos tradicionais modelos de desenvolvimento econômico, caracterizados pelos fortes impactos negativos na sociedade e no meio ambiente (JABBOUR et al., 2008).

As sociedades modernas vêm gradualmente reconhecendo, em todas as suas dimensões, os problemas inerentes à contínua busca de crescimento econômico. Esse crescimento, por sua vez, passa a considerar, cada vez mais, suas repercussões e seus impactos negativos nos grupos sociais e no meio ambiente, identificando custos econômicos expressivos anteriormente desprezados. (SANTOS, 2007).

A tarefa de reconhecer e minimizar esses custos representa uma excelente oportunidade de transformar as práticas de desenvolvimento econômico em todo o mundo, criando as condições para a implementação do desenvolvimento sustentável. Os princípios do desenvolvimento sustentável são baseados nas

necessidades essenciais e nas limitações que a tecnologia e a organização social impõem ao meio ambiente, restringindo a capacidade de atender às necessidades presentes e futuras (DONAIRE, 1996).

Para transformar essa possibilidade em realidade, será preciso superar a visão de desenvolvimento a partir apenas de um espaço a ser ocupado e entendê-la como possibilidade de construção sustentável, tendo como pontos de partida, simultâneos, o econômico, o ambiental e o social. E é justamente com essa visão que as empresas exploradoras de petróleo vêm sendo influenciadas pela questão ambiental, pois se trata de um ramo industrial com alto potencial de poluição e contaminação. (PAIXÃO, 2006).

Não obstante, as empresas do setor elétrico e geração de energia também se encontram quase na mesma situação que as de petróleo devido à presença de óleo isolante mineral dentro dos equipamentos existentes no sistema elétrico de potência, como demonstraremos a seguir (SANTOS, 2007).

4.2. O Petróleo

De origem do latim *Petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre negro e castanho-claro. Os óleos obtidos em diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos e viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade razoável de gás. (THOMAS, 2004).

O petróleo pode ser encontrado naturalmente em determinadas formações geológicas resultante da transformação e decomposição da matéria orgânica oriunda de plâncton (zoo e fito). Esses seres decompostos foram acumulando-se ao longo de milhões de anos (15 a 500 milhões), no fundo dos mares e dos lagos e pântanos e, com o passar dos anos, transformaram-se nessa substância oleosa de grande importância mundial que é o petróleo. Petróleo e gás ocupam os interstícios entre os grânulos, cavidades e fissuras nas rochas. São encontrados, em grande parte, nas rochas sedimentares. O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos compostos de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono e, em menor parte, de oxigênio, nitrogênio e enxofre, combinados de forma variável, conferindo características diferenciadas aos diversos tipos de óleos crus encontrados na natureza. (PETROBRAS, 1994).

Os hidrocarbonetos são produtos químicos naturais utilizados, antropicamente, para uma extensa gama de atividades essenciais no mundo moderno. Eles contêm, em média, 84-86% de Carbono (C) e 11-14% de Hidrogênio (H) (ENIKEEV, 1970). Os valores percentuais de Carbono 83-87%, Hidrogênio 11-14% são semelhantes aos citados por Thomas (2004).

Sua estrutura é determinada pela fórmula (C_nH_{2n+2}) , onde “n” indica o número de átomos de uma molécula, a começar com um. Constitui-se em uma das principais fontes: dos alcanos (metanos, etanos e propano) e de compostos aromáticos, a exemplo dos (BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs – naftaleno, antraceno, benzo[a]pireno). (PAIXÃO, 2006).

Milhões de anos e vários processos de ações geológicas transformaram os complexos compostos orgânicos que formavam as estruturas celulares de vivos, em

uma mistura de alcanos, cujas moléculas podem conter de 1 a 40 átomos de carbono. Junto com os alcanos, como no petróleo da Califórnia – USA, encontram-se os cicloalcanos, mais conhecidos por naftenos (MORRISON & BOYD, 1996).

O petróleo é composto basicamente por três grupos de hidrocarbonetos: os parafínicos, os naftênicos e os aromáticos, e estes podem ser saturados ou insaturados (PEDROZO et al., 2002).

Os saturados possuem somente ligações simples entre os átomos de carbono e hidrogênio e podem estar na forma de cadeia aberta (parafínicos ou alifáticos) ou em anel (naftênicos ou ciclo-parafínicos). Os insaturados não possuem átomos de hidrogênio suficiente para saturar todos os carbonos, apresentando ligações duplas e triplas entre os átomos de carbono, e também podem apresentar-se sob a forma de cadeia aberta ou anel (aromáticos). (PEDROZO et al., 2002)

O petróleo pode ser classificado em doce ou ácido de acordo com a composição dos seus hidrocarbonetos e dos compostos sulfúricos. Esta classificação torna-se importante para a saúde e segurança do ser humano, pois o petróleo doce apresenta baixas concentrações de enxofre (até 6 ppm de gás sulfídrico - H₂S), enquanto que no óleo ácido, o gás sulfídrico pode atingir concentrações atmosféricas bem mais altas, na ordem de 50 a 180.000 ppm. Outra classificação possível baseia-se na densidade relativa sendo (PETROBRAS, 1994):

- Leve: densidade inferior a 0,82 (g/ml);
- Médio: densidade entre 0,82 e 0,97 (g/ml);
- Pesado: densidade superior a 0,97 (g/ml);

Os hidrocarbonetos com até quatro átomos de carbono apresentam-se sob a forma de gás, como o gás natural liquefeito (GLP). Os hidrocarbonetos de 5 a 25 átomos de carbono apresentam-se sob a forma líquida, como o hexano e aqueles com mais de 25 átomos sob a forma sólida, por exemplo, os constituintes da graxa e parafina (GÓES, 1997).

A natureza hidrofóbica dos hidrocarbonetos apolares de peso molecular alto é fator relevante aos processos de remediação de solos (MCCUTCHEON & SCHNOOR, 2003). O ponto de ebulição de um hidrocarboneto depende do número de átomos de carbono presentes em sua molécula e determina a persistência dos hidrocarbonetos no meio ambiente. Segundo WHO (1982) quanto maior a temperatura de ebulição, maior será a permanência do hidrocarboneto no meio sólido, sendo transferido preferencialmente para a atmosfera por volatilização.

4.2.1. O Refinamento do Petróleo

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados. Ele começa pela destilação atmosférica, que consiste no fracionamento do óleo cru a ser processado em refinaria. Essa operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, um para cada fração desejada (Agência Nacional do Petróleo – ANP, 2009).

O petróleo, proveniente dos tanques de armazenamento, é pré-aquecido e introduzido numa torre de destilação atmosférica. Os derivados deste fracionamento são, principalmente, gás, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo atmosférico. As diversas frações de separação do petróleo são, a princípio,

separadas pelo ponto de ebulição e peso molecular das substâncias, segundo seu número de átomos de carbono. (Agência Nacional do Petróleo – ANP, 2009).

Entretanto, essa separação é muito tênu, pois os compostos separados contêm variadas moléculas correspondentes a numerosos isômeros. O uso de cada fração baseia-se em sua volatilidade e viscosidade. A isomerização catalítica é também utilizada quando se deseja transformar alkanos de cadeia contínua em alkanos de cadeia ramificada. Tais frações, retiradas ao longo da coluna em seus vários estágios de separação, deverão ser tratadas, para se transformarem em produtos finais, ou encaminhadas como matéria-prima para outros processos de refino, que as beneficiarão. (Agência Nacional do Petróleo – ANP, 2009).

O resíduo atmosférico, fração mais pesada obtida no fundo da torre de destilação atmosférica, após novo aquecimento, é submetido a um segundo fracionamento, agora sob vácuo, no qual são gerados cortes de gasóleos e um resíduo de vácuo, conhecido como óleo combustível (Agência Nacional do Petróleo – ANP, 2009).

As frações geradas na torre de destilação a vácuo são utilizadas como cargas de outros processos de refino que visam, principalmente, a obtenção de produtos de menor peso molecular e maior valor agregado. Os exemplos clássicos desses processos são o craqueamento catalítico fluido (FCC) de gasóleos de vácuo, que apresenta como principais produtos o GLP e a gasolina, e o coqueamento de resíduo de vácuo, que gera GLP, nafta e óleo diesel. As correntes obtidas nesses processos de craqueamento (catalítico, no primeiro exemplo, e térmico, no segundo) são também enviadas para unidades de tratamento, onde se transformam em produtos acabados. (Agência Nacional do Petróleo – ANP, 2009).

4.3. O Óleo Mineral

O Óleo Mineral é um subproduto derivado da destilação do petróleo cru, da fração de 300 a 400 °C, beneficiado através do refino, sendo constituído, em grande parte, por hidrocarbonetos. Para se obtê-lo é necessário retirar todos os componentes orgânicos: insaturações (olefinas), enxofre, nitrogênio, oxigênio e hidrocarbonetos aromáticos. É um óleo amarelado e, quimicamente, muito pouco reativo. É um produto de baixo custo, produzido em grandes quantidades, sendo suas propriedades e qualidades dependentes e provenientes da viscosidade do petróleo. (PAIXÃO, 2006).

Existe óleo mineral de grau técnico e de grau medicinal. Possui diversas aplicações, como óleo para refrigeração e isolamento de transformadores elétricos de potência; para transporte e armazenagem de metais alcalinos (evitando a reação destes com a umidade atmosférica); como laxante (ao lubrificar as fezes e não permitindo a absorção excessiva de água nos intestinos); como hidratante (em cremes e loções), lubrificante, entre outros. (ANP, 2009).

É também usado em forma de emulsão (água, sabão e óleo mineral) no combate de pulgões e cochonilhas em plantas. Segundo Cassini (2009) nas frações mais leves do petróleo, a exemplo do óleo mineral isolante, encontram-se a maioria dos hidrocarbonetos aromáticos, que são mais tóxicos e que apresenta maior volatilização e evaporação quando exposto à temperatura ambiente.

4.3.1. O Óleo Mineral Isolante

O Óleo Mineral Isolante (Figuras 2 e 3) é um fluido extraído do petróleo. Sua composição e características dependem da natureza do tipo petróleo do qual foi extraído e do processo empregado em sua preparação. Os hidrocarbonetos responsáveis pela maior constituição em percentual do óleo mineral dividem-se em: óleo parafínico, óleo naftênico e óleo aromático (PAIXÃO, 2006).

O petróleo cru pode ser de base parafínico ou de base naftênica, sendo que somente 3% são de base naftênica (CEMIG - EFAP, 1990).

Os óleos minerais parafínicos e os naftênicos são usados para a produção de óleos isolantes. Uma vez selecionada a viscosidade adequada, o óleo é submetido a um processo ou a uma combinação dos seguintes tratamentos (ANP, 2009):

- Tratamento a ácido: ocorre a remoção dos ácidos através de neutralização com hidróxido de sódio (NaOH), lavagem com água e tratamento com argila;
- Tratamento a extração por solvente: o óleo entra em contato com o produto furfural para a separação dos carbonatos aromáticos, sendo tratado com argila;
- Tratamento a hidrogenação: promove-se a reação com hidrogênio na presença de catalisador seguida de tratamento com vapor de água e argila.
- Isolamento entre partes energizadas e entre partes energizadas e a terra;

- Atuar como agente refrigerante para transferência de calor (transformador);
- Atuar como agente extintor de arcos elétricos (disjuntor, religador);
- Atuar como proteção aos componentes dos equipamentos elétricos em: transformadores, chaves elétricas, reatores, disjuntores, religadores, etc.
- Funcionar como meio de informação sobre as condições de operação dos equipamentos que os contêm;
- Influenciar a vida útil máxima a ser obtida dos equipamentos que o portam.

A qualidade do óleo mineral isolante é essencial para o bom desempenho dos transformadores no suprimento de energia elétrica às residências, comércio e indústria. Para isolar, o óleo deve ser isento de umidade e de contaminantes. Para resfriar, ele deve possuir baixa viscosidade e baixo ponto de fluidez para facilitar a circulação do óleo entre as fontes de calor e o meio externo (PAIXÃO, 2006).

Além dessas características, ele deve ter: alto poder dielétrico; alto ponto de fulgor; isento de ácidos, álcalis e enxofre corrosivo; resiste à oxidação e à formação de borras ou sabões insolúveis; não agredir, quimicamente, os materiais usados na construção de transformadores e artefatos elétricos; ter baixa perda dielétrica e não conter produtos que possam agredir o homem ou o meio ambiente. (ANP, 2009).



Figuras: 2 e 3 - Óleo Mineral Isolante sendo manuseado em Laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Fonte: SOUZA, 2008.

A ANP estabelece as especificações de óleos minerais isolantes tipo A, naftênico, e tipo B, parafínico, como principais óleos a serem comercializados em todo o território nacional. Estabelece ainda a classificação, segundo seus usos preponderantes (ANP, 2009):

- Óleo mineral isolante tipo A – Óleo Naftênico: é utilizado em equipamentos elétricos e de manobra em qualquer classe de tensão por suas excelentes propriedades dielétricas e refrigerantes (baixa viscosidade). Ele tem sua origem do petróleo de base naftênica, sendo uma substância química orgânica insolúvel na água e de baixa volatilidade, possuindo grande capacidade de troca de calor, atua nestes equipamentos também como meio de refrigeração. Os hidrocarbonetos naftênicos formam em sua estrutura molecular ciclos. Uma desvantagem dos óleos naftênicos é a sua incompatibilidade com materiais sintéticos e elastômeros, o que leva a uma tendência de maior comprometimento aos constituintes dos equipamentos elétricos; quimicamente, é um hidrocarboneto saturado de cadeia

fechada contendo de um a seis anéis, podendo possuir uma ou mais cadeias laterais lineares ramificadas (Figura 4).

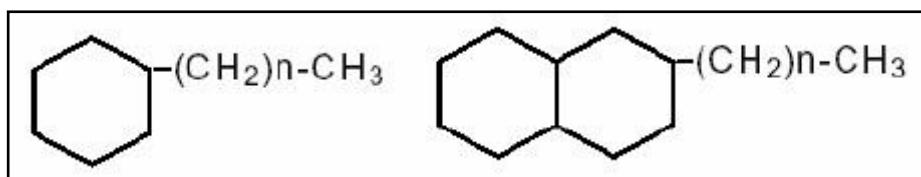


Figura 4: Cadeia carbônica saturada de cadeia fechada de Óleo Mineral Isolante Naftênico.

Fonte: MILASCH, (1984).

- Óleo mineral isolante tipo B – Óleo Parafínico: é utilizado em transformadores até a classe de tensão de 145 kV; tem sua origem do petróleo de base parafínica; o nome “Parafina”, de origem do Latim, indica que estas ligas químicas são relativamente estáveis e resistentes e não podem ser modificadas facilmente por influências químicas; assim sendo, as parafinas tendem a não “envelhecer” em temperaturas ambientes ou levemente elevadas, mas somente oxidam de forma lenta; contém em sua composição química hidrocarbonetos de parafina em maior proporção, demonstra uma densidade menor e é menos sensível a alteração de viscosidade/temperatura; a grande desvantagem é seu comportamento em temperaturas baixas: as parafinas tendem a sedimentar-se, o que não vem a ser um problema na maioria dos estados brasileiros; quimicamente, é um hidrocarboneto saturado de cadeia aberta ou ramificada, ou seja, formam em sua estrutura molecular, correntes (Figura 5);

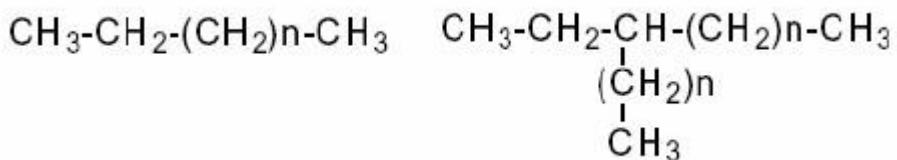


Figura 5: Cadeia carbônica aberta e ramificada de Óleo Mineral Isolante Parafínico.

Fonte: MILASCH, (1984).

- Óleo Aromático: contém um ou mais anéis aromáticos, podendo apresentar ou não cadeias laterais, conforme (Figura 6);

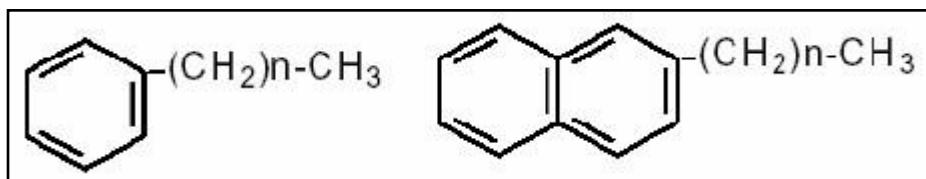


Figura (6) – Cadeia carbônica aromática de Óleo Mineral Isolante Aromático.
Fonte: MILASCH, (1984).

Até o ano de 1920, o óleo isolante parafínico tinha amplo uso, porém seu ponto de fluidez não era suficientemente baixo para que pudesse ser utilizado em aparelhos elétricos instalados ao tempo, em regiões cujo inverno é rigoroso. Com isso, ele foi sendo substituído pelo óleo naftênico, porque seu ponto de fluidez (- 40 °C) permitiu sua utilização em aparelhos submetidos a temperaturas muito baixas (MILASCH, 1984).

Diante da redução das fontes de petróleo naftênico, a indústria do petróleo passou a investir em pesquisa tecnológica para tornar o óleo parafínico viável para o uso. Com isso, obteve-se, na atualidade, um óleo com características adequadas para ser utilizado em aparelhos elétricos (PAIXÃO, 2006).

4.3.2. As Bifenilas Policloradas (PCBs)

Os PCBs são óleos minerais sintéticos formados pela mistura de bifenilas policloradas e triclorobenzeno, na proporção de 40 a 60% de cada componente. Apresentam grande estabilidade térmica e química, pressões de vapor baixas, não se inflamando a temperaturas inferiores a 1.200 °C à pressão normal, sendo de difícil queima (PAIXÃO, 2006).

Não são biodegradáveis e são atacados por poucos produtos químicos, sendo considerados quimicamente inertes. Possuem custo de produção relativamente baixo e são excelentes isolantes elétricos. A partir do ano de 1970, devido às suas características: de não biodegradabilidade; de não decomposição através de agentes químicos; por serem lipofílicos - o que resulta em sua bioacumulação e biomagnificação em cadeias tróficas; de persistência por vários anos no ambiente e outros efeitos nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos, estes compostos tiveram sua fabricação e sua utilização proibidas. (FERNANDES, 1984).

No Brasil, sua proibição se deu a partir do ano de 1981. Com a assinatura da Convenção de Estocolmo em maio de 2001, que trata sobre os poluentes orgânicos persistentes (POPs), o Brasil ratifica a sua posição e dá um importante passo com vistas ao reforço da segurança química nacional, em consonância com as metas preconizadas na Agenda 21, no Rio em 1992 (SANTOS, 2009).

4.3.3. Propriedades Físicas, Químicas e Elétricas ideais para o Óleo Mineral Isolante

Devido a um elevado número de componentes em diferentes quantidades em sua composição, a caracterização de um óleo mineral para utilização como isolante não é feita pela composição da mistura do mesmo, mas por uma série de parâmetros físico-químicos que são afetados por sua composição e que apresentam reflexos em sua utilização. Desta forma, o estabelecimento de limites para estes parâmetros tem como objetivo alcançar uma uniformidade de comportamento como isolante e referências de qualidade para utilização nos equipamentos. (MILASCH, 1984).

Os valores limites, as características físico-químicas, assim como procedimentos e metodologias para sua medição são padronizados pelas entidades: ABNT, ASTM,

IBP, IEC, INMETRO, devendo-se sempre observar as publicações mais recentes.

Entre esta série de órgãos oficiais normativos notam-se diferenças entre si, não somente na variável monitorada, mas principalmente nos limites estabelecidos.

Muitas características do óleo são utilizadas, não somente como parâmetro de projeto de isolamentos, mas também para acompanhamento do óleo em função de sua manutenção preventiva e na manutenção preditiva dos equipamentos. As propriedades do óleo isolante, citadas abaixo, são baseadas, principalmente, nas normas da ABNT (MILASCH, 1984).

a) Propriedades Físicas

- Viscosidade: deve ser baixa para que o óleo isolante possa circular com facilidade nas serpentinhas e, assim, dissipar adequadamente o calor oriundo do funcionamento do equipamento. Os fabricantes recomendam que os testes sejam feitos em no mínimo duas temperaturas diferentes;
- Ponto de Fulgor: para uma maior segurança dos equipamentos, com relação à possibilidade de incêndios, deve-se assegurar um ponto de fulgor mínimo indicado para minimizar a ocorrência de acidentes dessa natureza;
- Ponto de Anilina: indica o poder de solvência do óleo por matérias com as quais entrará em contato. Um baixo ponto de anilina indica maior solvência do produto, o que não é desejável;
- Tensão Interfacial: na superfície de separação entre o óleo e a água forma-se uma força de atração entre as moléculas dos dois líquidos

que é denominada tensão interfacial. Ela é uma medida indireta que indica a existência de substâncias polares (álcoois, aldeídos, ácidos e cetonas) dissolvidas no óleo. Estas substâncias prejudicam as propriedades dielétricas do óleo, além de contribuírem para a sua degradação, pois interagem fortemente com a água, que é polar, diminuindo sua tensão interfacial. Um alto valor torna-se interessante, pois um valor baixo em um óleo novo pode indicar má qualidade ou contaminação advinda de manuseio, transporte ou armazenamento indevido;

- Cor: o óleo isolante novo costuma ser claro, quase incolor. O escurecimento em serviço indica sua deterioração. O óleo regenerado, normalmente possui uma cor amarelada;
- Ponto de Fluidez: indica a temperatura abaixo da qual o óleo deixa de escoar. Esta característica deve ser compatível com a temperatura mínima em que o óleo vai ser utilizado. O ensaio também ajuda na identificação do tipo de óleo: parafínico ou naftênico;
- Temperatura do Óleo: é um dos fatores que aceleram a oxidação do óleo. É também um fator de correção do teor de água, pois quando o óleo está mais aquecido, a umidade migra do papel para o óleo. Quando a temperatura é reduzida há a migração da umidade para o papel;
- Densidade: é a expressão da quantidade de massa (g) que ocupa 1 (um) litro da referida substância. Ela influi na capacidade de transmissão de calor do óleo. Nos óleos isolantes encontra-se entre

0,850 e 0,900, estando mais próxima de um dos dois valores segundo sua predominante composição de hidrocarbonetos (parafínicos ou naftênicos).

b) Propriedades Químicas

- Estabilidade à oxidação (índice de neutralização): durante a utilização do óleo no equipamento ou estocagem, este passa por oxidação e, em consequência, há a formação de ácidos, que, dada certa concentração tornam-se bastante indesejáveis, pois reagem com materiais do próprio equipamento (principalmente o papel, diminuindo a sua vida útil). A estabilidade do fluido isolante é importante para o bom desempenho do óleo e sua durabilidade. A oxidação se manifesta através da formação de borra e da acidez do óleo. Estes efeitos indesejáveis podem ser atenuados através da utilização de aditivos antioxidantes, como o uso de hidróxido de potássio (KOH), utilizado para neutralizar os constituintes do óleo;
- Acidez: a presença de compostos ácidos no óleo isolante deve ser a mínima possível para evitar a passagem de corrente elétrica, reduzir a corrosão e aumentar a vida de todo os componentes do sistema. O ensaio, para sua determinação, passa pela reação com hidróxido de potássio em meio alcoólico;
- Água: a sua presença no óleo isolante deve ser tão baixa quanto possível a fim de evitar a passagem de corrente elétrica, reduzir a corrosão e aumentar a vida de todo os componentes do sistema. A quantidade de água presente no óleo isolante é expressa em partes

por milhão (ppm) e descreve a quantidade de litros de água para cada 1 milhão de litros de óleo;

- Compostos de enxofre (sulfatos): a sua presença é indesejada para evitar que o óleo cause corrosão ao cobre e à prata existente nos equipamentos;
- Tendência à evolução de gases: esta característica mede a tendência de um óleo desprender ou absorver gases (normalmente o hidrogênio), sob determinadas condições. Um valor positivo indica desprendimento de gases, enquanto que, um valor negativo significa absorção de gases, importante para a operação segura do equipamento;

c) Propriedades Elétricas

- Rrigidez dielétrica: determina a capacidade de um líquido isolante em resistir ao impacto elétrico sem falhar. É a capacidade do óleo de resistir à passagem da corrente elétrica, quando submetido a uma diferença de potencial (D. D. P.) medida em kilovolts (Kv) a qual é aumentada a uma razão constante. A rigidez mede indiretamente as impurezas contidas no óleo: umidade, partículas sólidas, água, fibras celulósicas, poeira, metais e gases dissolvidos, as quais prejudicam a capacidade isolante do óleo. Neste caso é preciso tratar o óleo com aquecimento e filtragem. Quanto mais puro estiver o óleo, maior a rigidez dielétrica.
- Fator de potência (perdas dielétricas): é uma indicação das perdas dielétricas quando se submete o óleo a um campo elétrico de corrente

alternada. O óleo será considerado de melhor qualidade, quanto menores forem estas perdas. A condução de corrente nos óleos pode ser causada por elétrons livres resultantes da ação do campo eletromagnético sobre as moléculas ou por partículas carregadas. O fator de potência mede a contaminação do óleo por água e contaminantes sólidos ou solúveis. Segundo Milasch (1984), o fator de potência do óleo aumenta com a temperatura e com a quantidade de substâncias polares provenientes da deterioração do óleo.

4.4. Manutenção Preditiva dos Equipamentos Portadores de Óleo Mineral Isolante

A vida útil de um equipamento portador de óleo mineral está relacionada à sua manutenção preditiva. Ela contribui com a maior disponibilidade dos equipamentos para o sistema quando é executada de forma planejada e sistemática, garantindo que a necessária intervenção venha a acontecer somente no momento preciso, no menor tempo possível, visando reduzir os riscos de uma interrupção não programada de energia ao sistema (PAIXÃO, 2006).

Os transformadores elétricos são peças fundamentais em qualquer sistema de conversão ou transmissão de energia elétrica, em todas as partes do mundo. Possibilitam a obtenção de energia elétrica em baixa tensão, por questão de segurança, e em alta tensão, para transmissão em longas distâncias, diminuindo as perdas por dissipaçāo de calor e, consequentemente, reduzindo os custos. Esta manutenção também exerce papel importante na rentabilidade econômica de um sistema elétrico, uma vez que atividades de manutenção são desenvolvidas com a intenção de melhorar o desempenho e aumentar o tempo de vida útil dos equipamentos. (PAIXÃO, 2006).

Com isso, se posterga ao máximo, investimentos necessários a reposição de equipamentos, descartando equipamentos que não compensem serem recondicionados e relacionando aqueles que efetivamente possam voltar ao sistema após uma intervenção economicamente compensatória (MILASCH, 1984). Esses equipamentos são constituídos, em sua maioria, por:

- Ferro, presente na carcaça e no núcleo;
- Cobre, presente nas bobinas do núcleo;
- Papel do tipo “kraft”, isolante das bobinas de cobre; madeira, que serve de base de sustentação do núcleo (suporte mecânico);
- Borracha, utilizada na vedação da tampa e óleo mineral isolante, no qual fica imerso o núcleo.

A vida útil dos equipamentos portadores de óleo mineral está também vinculada à qualidade dos seus componentes isolantes, principalmente a do papel de enrolamento e do óleo mineral isolante. Muitos são os fatores responsáveis pela perda de qualidade de um óleo isolante em serviço (MILASCH, 1984).

No entanto, todos esses fatores se originam basicamente de dois: dos produtos da degradação da celulose e da própria oxidação do óleo. O papel é atacado quimicamente pelo produto resultante do óleo oxidado, que provoca alteração em suas propriedades. Dessa forma, quanto menos oxidado estiver o óleo isolante, mais lento será o processo de degradação da celulose, sem se esquecer, das consequências indesejáveis provocadas pela formação de borra. Ao se realizar a manutenção preditiva do equipamento faz-se também a manutenção preventiva do óleo (MILASCH, 1984).

4.5. Manutenção Preventiva e o Uso de Inibidores no Óleo Mineral Isolante

A manutenção preventiva do óleo mineral isolante faz-se necessária, pois a sua degradação abrange uma série de fenômenos, tais como: reações de oxidação, reações de polimerização, condensação, rupturas de cadeias, entre outras. Algumas características e propriedades do óleo isolante são observadas ao longo de sua utilização com a finalidade de determinar, com mais precisão, o momento em que se dará início o processo de formação de borra de óleo, quando então, o óleo deverá ser avaliado, quimicamente, para substituição ou regeneração. (ZIRBES et. al, 2005).

Entre as principais propriedades analisadas estão: índice de acidez total, tensão interfacial, perdas dielétricas, teor de água, rigidez dielétrica e presença do enxofre corrosivo. Havendo a observação e o acompanhamento das falhas desde o seu estágio inicial, é possível realizar o reparo necessário de forma programada, a custos inferiores ao de uma queima do equipamento, de forma mais ágil, evitando assim, os prejuízos decorrentes de lucros cessantes advindos das paradas imprevistas no fornecimento de energia elétrica. (MILASCH, 1984).

O processo de envelhecimento do óleo se inicia com a formação de radicais livres, que são hidrocarbonetos que perderam um átomo de hidrogênio pela ação catalítica dos metais presentes, especialmente o cobre. A partir dos radicais livres, são formados hidroperóxidos, produtos instáveis e que podem a vir liberar oxigênio. Posteriormente são formados ácidos e outros produtos polares que são quimicamente ativos. Nesta fase existe um aumento de acidez e do fator de dissipação do óleo. Ocorre um aumento da tensão interfacial e um aumento da capacidade de dissolução de água. (PAIXÃO, 2006).

Um eventual aumento da quantidade de água dissolvida poderá ter influência na rigidez dielétrica. Em uma fase posterior, ocorre polimerização a partir dos produtos do envelhecimento com a formação de substâncias resinosas ou borra. Estes produtos são pouco solúveis no óleo, vindo a se depositar sobre o isolamento ou em áreas de circulação do óleo. A saturação e sedimentação da borra atuam como isolante térmico e também restringe o fluxo do óleo, o que provoca uma elevação da temperatura do isolamento. Desta forma, a temperatura influencia e acelera, significativamente, o processo de deterioração do óleo (MILASCH, 1984).

Quando em temperaturas mais elevadas o óleo mineral inicia um processo de decomposição, onde vários compostos são formados pelo fracionamento dos hidrocarbonetos. Os fatores que mais influenciam a degradação são a presença de oxigênio, temperaturas relativamente elevadas e contato com substâncias quimicamente ativas de vários materiais que constituem o conjunto do isolamento ou equipamento (PAIXÃO, 2006).

A presença de descargas de baixa intensidade provoca a formação de gases e a polimerização do óleo, resultando na formação de borra ou sabões insolúveis. Os mecanismos são complexos, ocorrendo quebras de ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono. Os radicais livres formados se rearranjam e há a formação de novos gases (ZIRBES et. al, 2005).

Estes processos dependem dos hidrocarbonetos que formam o óleo e da distribuição de energia e da temperatura na região de fracionamento. O “stress” térmico, combinado com o “stress” mecânico e o elétrico, provocam a despolimerização da celulose do papel de isolamento, com formação de óxidos de

carbono, metano, etano, acetileno, água e compostos furânicos. (LUZ JÚNIOR at. al., 2005) (Figura 7).

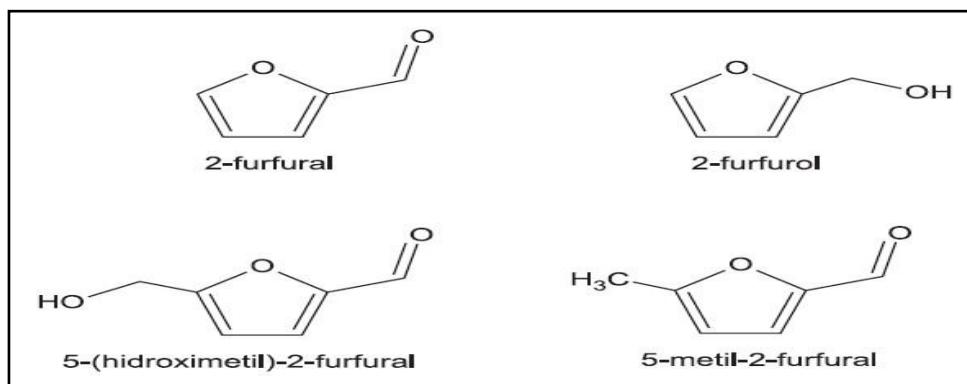


Figura 7: Compostos furânicos produzidos na degradação da celulose do papel de isolamento dos transformadores e detectáveis no óleo mineral isolante.
Fonte: LUZ JÚNIOR at. al. (2005).

O 2-furfural é o composto detectado em maiores concentrações com o envelhecimento progressivo do papel, pois é o mais solúvel no óleo mineral isolante, sendo, por isso, utilizado como um dos principais indicadores do nível de degradação do papel de isolamento. (LUZ JÚNIOR at. al., 2005).

Os gases podem provocar descargas parciais, arcos voltaicos e superaquecimento, o que pode levar rapidamente à “queima” do equipamento elétrico. A água, que também pode estar presente no óleo, devido às falhas de vedação do mesmo, pode ser encontrada emulsionada com o óleo ou no estado livre, tendo sua solubilidade elevada rapidamente com o aumento de temperatura (PAIXÃO, 2006).

E tal fato, principalmente, no estado emulsionado, até mesmo em pequenas quantidades, alguns ppm, provocam diminuição da rigidez dielétrica do óleo e, portanto, a redução na capacidade isolante do mesmo. As substâncias polares facilitam a transmissão de corrente elétrica através do óleo. O que leva também, a

uma diminuição da rigidez dielétrica do mesmo e à consequente formação de arco voltaico. Os óleos minerais isolantes, embora naturalmente tenham propriedades antioxidantes, entram em processo de oxidação. (LUZ JÚNIOR at. al., 2005).

As reações de oxidação do óleo são aceleradas pela presença de íons de metais de transição, tais como o cobre e o ferro, pelo gás oxigênio dissolvido no óleo e pelo aumento de temperatura. Tais reações de oxidação ocorrem por via radicalar e geram, inicialmente, hidroperóxidos e peróxidos que, em seguida, dão origem a álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos, sabões metálicos, água e borra, substância resinosa resultante da polimerização a partir de ácidos e outros compostos polares (MILASCH, 1984).

Para desacelerar o processo de oxidação do óleo, acrescentam-se substâncias inibidoras de oxidação, que podem ser de três tipos: coletores de radicais (“radical scavengers”), desativadores metálicos e, decompositores de hidroperóxidos. Alguns desses compostos foram discutidos por Bowman e Stachowiak (1999) e estão apresentados na Figura 8.

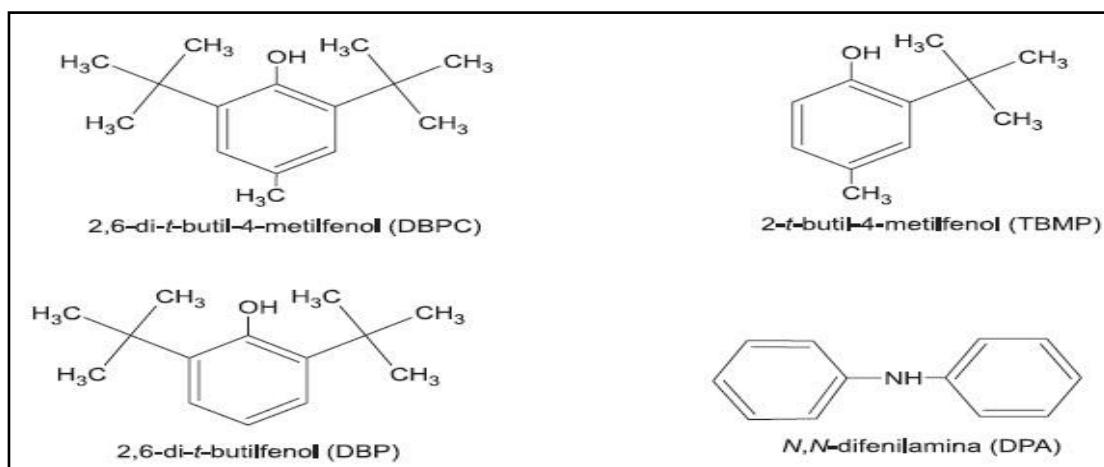


Figura 8: Exemplos de substâncias utilizadas como inibidores de oxidação do óleo mineral isolante.

Fonte: Bowman e Stachowiak, (1999).

Quando ocorre a “queima” de um equipamento portador de óleo, os seus enrolamentos de cobre podem ser refeitos e novamente isolados com papel do tipo “Kraft”. Da mesma forma, em muitos casos, o óleo mineral isolante pode ser regenerado através de tratamento físico e/ou químico, sendo que o mais utilizado é o processo físico-químico que utiliza bauxita ou alguma argila mineral para adsorver impurezas polares e outros produtos de oxidação presentes no óleo pelos métodos de percolação ou contato. (PAIXÃO, 2006).

Devido à importância desses aparelhos elétricos, tanto a nível econômico como social, existem vários estudos no sentido de compreender os mecanismos de degradação do óleo e da celulose do papel de isolamento a fim de identificar os diversos tipos de falhas que ocorrem em um transformador durante o serviço. Da mesma forma, diversos trabalhos já foram realizados com o intuito de desenvolver sensores capazes de monitorar a qualidade do óleo isolante in situ para prevenir danos maiores. Segundo dados obtidos da área de operação do sistema elétrico da CEMIG, o tempo médio de vida é de um equipamento portador de óleo supera 10 anos. Logo, o tratamento do óleo mineral isolante in situ continuamente desde o início da operação do equipamento tem sido pouco utilizado. (MILASCH, 1984).

5. DIAGNÓSTICO DO USO DO ÓLEO ISOLANTE MINERAL NA CEMIG

5.1. O Óleo Mineral Isolante na CEMIG

Na CEMIG, ele ainda se constitui no principal meio isolante utilizado na maioria dos equipamentos elétricos de potência. Ele é utilizado em diversos equipamentos na Geração, Transmissão e Distribuição de energia elétrica, descritos a seguir: Transformadores, Capacitores, Reatores, Reguladores, Religadores, Disjuntores, Seccionalizadores, em alguns Cabos isolados e em algumas Chaves. Seu manuseio acontece em recipientes, no interior de equipamentos, em oficinas (Figura 9) e laboratórios (Figuras: 10 e 11).



Figura 9: Oficina de Manutenção em Equipamentos portadores de óleo mineral. Uberlândia (MG), 2008.
Fonte: próprio autor.



Figuras 10 e 11: Laboratório físico-química da CEMIG. Belo Horizonte (MG), 2009.
Fonte: próprio autor.

Existem novas tecnologias com equipamentos que funcionam com outros tipos de isolantes, em detrimento do óleo mineral, como parafinas e óleo vegetal. Mesmo com as novas tecnologias disponíveis, há na CEMIG uma grande quantidade de óleo mineral isolante. Diante disso tem-se que os estudos para com este assunto devam se estender por um longo tempo.

Com a entrada de inovações tecnológicas, espera-se a médio e longo prazo uma redução no uso do óleo mineral isolante como meio dielétrico ou de refrigeração e proteção. Dentre essas inovações, destacam-se:

- Utilização de transformadores de distribuição e de instrumentos: Transformadores de Corrente (TC) e Transformadores de Potência (TP) com isolamento sólido em resina orgânica;
- Estudos práticos com óleo vegetal em substituição ao óleo mineral no isolamento e refrigeração de equipamentos;
- A substituição do óleo mineral isolante em equipamentos que utilizam meios dielétricos, por isolamento a vácuo, ou por gás SF₆ (hexafluoreto de enxofre).

Na CEMIG quase todo óleo mineral utilizado é o de base naftênica, o que reduz os riscos à saúde e à segurança das pessoas e do meio ambiente, conforme veremos a seguir.

5.2. Aspectos e Potenciais Impactos do Óleo Mineral Isolante e de seus Resíduos

Um dos grandes problemas enfrentados pelas concessionárias de energia elétrica é a ação de vândalos que com a intenção de furtar a estrutura interna de

transformadores e equipamentos elétricos compostos por cobre, bronze e outros metais, com alto valor de venda no mercado de recicláveis.

Além das implicações econômicas e sociais oriundas deste tipo de vandalismo, a prática ainda provoca o derramamento de óleo mineral isolante no solo, o que pode vir a contaminar o solo e ainda os cursos d'água. Não obstantes, defeitos operacionais nos equipamentos portadores de óleo podem ainda provocar o vazamento de óleo mineral.

Uma vez derramado, o óleo sofre imediatamente alterações da sua composição original, devido a uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos chamados conjuntamente de intemperismo. Este se inicia imediatamente após o derrame e ocorre a taxas variáveis dependendo do tipo de óleo, do meio contaminado e das condições ambientais.

Os processos físico-químicos de espalhamento, volatilização, dispersão, emulsificação e dissolução ocorrem nos períodos iniciais de um derrame, enquanto que oxidação, sedimentação e biodegradação ocorrem a longo-prazo (CETESB, 2005). Com o passar do tempo, o óleo no ambiente mudará suas características iniciais, ficando menos tóxico, mais denso e viscoso e mais recalcitrante.

Dentre os principais resíduos impregnados com óleo mineral isolante gerado na CEMIG, estão: estopa, terra, brita, areia, serragem, toalhas, papel de filtro prensa, elemento filtrante, bauxita, uniformes, madeiras, papel isolante, mangueiras, borracha e luvas. Mesmo accidentalmente ou em rotinas de processos, geram-se várias toneladas de resíduos/ano nas suas atividades.

No contexto atual, os resíduos de óleo mineral isolante, gerados nas atividades da empresa têm como destino final a incineração convencional e cooprocessamento em fornos de clinquerização, com uma logística reversa complexa para o encaminhamento de todos os resíduos gerados no estado de Minas Gerais para Belo Horizonte.

5.2.1. Aspectos e Impactos do Óleo Mineral Isolante

Por causa da baixa taxa de solubilidade, hidrofobia natural e por ser uma substância orgânica de baixo peso molecular o óleo mineral isolante de base naftênica classifica-se como uma substância potencialmente perigosa ao meio ambiente. Três características podem ser consideradas nesta classificação:

- a) Teor de Poliaromáticos: os poliaromáticos são substâncias perigosas e persistentes, que podem estar presentes em um óleo mineral isolante; um óleo de alto refino não possui mais que 3% de conteúdo de aromáticos policíclicos (PAC);
- b) Bioacumulação: significa que a concentração de uma substância nos seres vivos pode aumentar a partir de uma relação com a sua cadeia alimentar; a bioacumulação se relaciona diretamente com a quantidade de poliaromáticos; quimicamente e biologicamente, quanto mais simples são as moléculas, mais rápida é a ação biológica das bactérias para promoverem a sua degradação e transformação; os óleos naftênicos e parafínicos, utilizados na CEMIG, se enquadram nesses parâmetros;

c) Ecotoxicidade: relaciona-se aos efeitos tóxicos das substâncias químicas e dos agentes físicos sobre os organismos vivos; incluem os caminhos desses agentes e sua interação com o meio ambiente, definidos a partir dos efeitos causados, em longo prazo, na fauna, ictiofauna, no solo e na flora e nos diversos níveis tróficos; estuda os caminhos e a relação das substâncias químicas com a cadeia de vida; a classificação do risco que o óleo mineral impõe à saúde das pessoas e ao meio se baseia no teor de aromáticos policíclicos e no grau de refino a que ele é submetido; isso se deve ao extenso número de substâncias encontradas no óleo cru; quanto maior o refino, menor o risco imposto.

5.2.2. Saúde, Segurança e Bem Estar e Riscos no Manuseio do Óleo Mineral Isolante

Segundo a FISPQ⁵, do óleo mineral isolante (destilado naftênico leve de petróleo) produto comercial: LUBRAX INDUSTRIAL AV-62 tem-se as informações ecológicas e de equipamentos de proteção individual:

- Efeitos sobre organismos aquáticos: deve-se estar atento para a possibilidade de contaminação de corpos d'água cuja qualidade deve estar de acordo com a legislação ambiental pertinente;
- Efeitos sobre organismos do solo: o produto deverá se infiltrar no solo e atingir o lençol freático, causando poluição;

⁵ FISPQ – Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos é um documento normalizado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) conforme norma, NBR 14725. A FISPQ é um instrumento para comunicação dos perigos relacionados aos produtos químicos, onde o fornecedor transfere informações essenciais sobre os perigos dos produtos químicos que fabrica, como informações básicas sobre os produtos, recomendações sobre medidas de proteção e também ações de emergência.

- Proteção respiratória: em baixas concentrações recomenda-se utilizar respirador com filtro químico para vapores orgânicos; em alta concentração, recomenda-se utilizar equipamentos de respiração autônomos ou conjunto de ar mandado;
- Proteção das mãos: uso de Luvas de Policloreto de Vinila (PVC) em atividades de contato direto com o produto;
- Proteção dos olhos: nas operações onde possam ocorrer projeções ou respingos, recomenda-se o uso de óculos de segurança ou protetor facial;
- Proteção da pele e do corpo: caso necessário deve-se utilizar aventais impermeáveis.

De acordo com a NR-15, em seu Anexo n.º13 - Agentes Químicos - as operações envolvendo agentes químicos como os hidrocarbonetos e outros compostos de carbono, em decorrência de inspeção realizada no local de trabalho, são passíveis de insalubridade de grau máximo, quando das atividades:

- Destilação do petróleo e manipulação de breu, betume, antraceno, óleos minerais, óleo queimado, parafina ou outras substâncias cancerígenas afins.

Ainda de acordo com a referida NR, o exercício de trabalho em condições de insalubridade assegura ao trabalhador a percepção de adicional, incidente sobre o salário mínimo da região, equivalente a:

- 40% (quarenta por cento), para insalubridade de grau máximo;

- 20% (vinte por cento), para insalubridade de grau médio;
- 10% (dez por cento), para insalubridade de grau mínimo;

No caso de incidência de mais de um fator de insalubridade, será apenas considerado o de grau mais elevado, para efeito de acréscimo salarial, sendo vedada à percepção cumulativa.

A eliminação ou neutralização da insalubridade determinará a cessação do pagamento do adicional respectivo. A eliminação ou neutralização da insalubridade deverá ocorrer:

- Com a adoção de medidas de ordem geral que conservem o ambiente de trabalho dentro dos limites de tolerância;
- Com a utilização de equipamento de proteção individual;

5.3. Classificação dos Resíduos de Óleo Mineral Isolante – Riscos e Periculosidade

A classificação como resíduo perigoso se dá pelos possíveis impactos que o óleo pode causar no solo e na biota. O óleo pode ainda, ser considerado como resíduo a partir de contaminações diversas no óleo novo, que podem ter origem: de água, partículas sólidas, poeiras, materiais provenientes da construção do equipamento que o contêm {verniz, metais, cobre, fibras de papel, chumbo, arsênio, cádmio, enxofre, cromo, 1.1.1-tricloroetano, tricloroetileno, tolueno, naftaleno e ascarel, mesmo que residual}. Pode ainda, ser classificado como resíduo quando entra em contato com solo, areia, brita, serragem, dentre outros materiais.

Existem várias maneiras de se classificar os resíduos sólidos. As mais comuns são quanto aos riscos potenciais de contaminação do meio ambiente e quanto à

natureza ou origem. A classificação quanto à periculosidade (riscos) imputada a um resíduo se dá em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, que podem apresentar: risco à saúde pública, provocando mortalidade; incidência de doenças ou acentuando seus índices; riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada. Dessa forma, a Classificação se dá por meio de classes, de acordo com a ABNT NBR 10004/2004.

O gerador de resíduos pode demonstrar por meio de laudo de classificação que seu resíduo em particular não apresenta nenhuma das características de periculosidade:

- a) Resíduos Perigosos – classe I: para que um resíduo seja apontado como classe I, ele deve estar contido nos anexos A ou B da ABNT NBR 10004 ou em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica;
- b) Resíduos Não Perigosos – classe IIA (não inertes): aqueles não enquadrados como perigosos (resíduos classe I), e nem como resíduos inertes (classe IIB). Ditos não inertes, os resíduos IIA podem possuir as propriedades: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
- c) Resíduos Não Perigosos – classe IIB (inertes): quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT

NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Dessa forma, o resíduo de óleo mineral isolante em estudo, foi realizada utilizando as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR-10004, NBR-10005, NBR-10006 e NBR-10007, sendo o mesmo, considerados como resíduo classe I – Perigoso, tóxico, sendo citado em seu anexo A-F430, com número da ONU: 3082, Classe de Risco 9.

5.3.1. A classificação dos Resíduos segundo as Análises Físico-química a partir do Extrato Lixiviado

De maneira geral, esta classificação se dá a partir das análises físico-químicas sobre o extrato lixiviado, obtido a partir da amostra bruta do resíduo, tendo como base as normas:

- ABNT NBR 10.004/04 – Classificação.
- ABNT NBR 10.005/04 – Obtenção de Lixiviado.
- ABNT NBR 10.006/04 – Obtenção de Solubilizado.
- ABNT NBR 10.007/04 – Amostragem.

As concentrações dos elementos detectados nos extratos lixiviados são então comparadas com os limites máximos estabelecidos nas listagens constantes na norma. Complementarmente, um resíduo é classificado como perigoso por apresentar periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e/ou patogenicidade, características estas definidas pela norma ABNT NBR

10.004/04. Os resíduos que apresentem pelo menos uma das características citadas são classificados como resíduo classe I. Aqueles que não apresentam nenhuma destas características são classificados como classe II.

Apesar da ABNT NBR 10.004 ser baseada em procedimentos americanos, relacionados no Code of Federal Registry - Title 40 (CFR 40) - Protection of Environment (USA, 1994), a classificação dos resíduos sólidos em três classes é peculiar à norma brasileira, pois o CFR 40 orienta para a classificação dos resíduos apenas em perigosos e não perigosos, sem mencionar o teste de solubilização dos resíduos, que é o principal responsável pela classificação dos resíduos não-inertes e inertes segundo a norma brasileira.

Baseando-se na Decisão de Diretoria 195-E da CETESB (CETESB, 2005) surge no estado de São Paulo tabelas com valores orientadores que fixam limites de contaminantes para se quantificar a contaminação de solo e de água subterrânea.

Os valores orientadores são definidos, utilizados e norteiam-se a partir dos valores de: Referência de Qualidade (VRQ); Prevenção (VP); Intervenção (VI), assim descritos:

- Valor de Referência de Qualidade (VRQ): é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea; sua determinação baseia-se em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos;

- Valor de Prevenção (VP): é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea; este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas; sua determinação, para o solo, teve como princípio os ensaios com receptores ecológicos; o VP deve ser observado para disciplinar à introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos decorrentes;
- Valor de Intervenção (VI): é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerada em um cenário de exposição genérico; a concentração da substância no solo levou em consideração a avaliação de risco à saúde e segurança humana, adotando-se os seguintes cenários: Agrícola-Área de Proteção Máxima (APMax); Residencial e Industrial; para a água subterrânea, consideraram-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518/2004, do Ministério da Saúde – MS.

Seu uso, como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas, passa a ser um dever e obrigação no estado de São Paulo. Para o restante do país, passam a ser um marco

e referência quando se tem em mente a avaliação e a descontaminação de determinada área. A área será classificada como “área contaminada” sob investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos “valores de intervenção”, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

Em 2009, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) edita a Resolução nº 420, publicada em 28 de dezembro de 2009, 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, fazendo uso também de indicadores semelhantes ao utilizado no Estado de São Paulo.

Em 2010, o assunto tangencia o estado de Minas Gerais. Com a publicação, no Diário Oficial do dia 16 de setembro, da Deliberação Normativa (DN) Conjunta COPAM/CERH (Conselho de Política Ambiental/ Conselho Estadual de Recursos Hídricos) nº 02, de 01 de julho de 2010, institui-se o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas.

Tal programa estabeleceu as diretrizes para a proteção da qualidade do solo e o gerenciamento de áreas contaminadas por substâncias químicas. Esta Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH surgiu em decorrência da Deliberação Normativa COPAM 116/2008, que determinou que as empresas detentoras de áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação por substâncias químicas declarassem as mesmas para a FEAM, com o intuito de se elaborar o Inventário Estadual de Áreas Contaminadas e o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas.

De acordo com a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02/2010, a avaliação da qualidade do solo e da água subterrânea, quanto à presença de substâncias químicas, deve ser realizada baseando-se em Valores Orientadores a serem definidos pelo COPAM e pelo CERH, sendo eles:

- Valores de Referência de Qualidade do solo – VRQ
- Valores de Prevenção do solo – VP
- Valores de Investigação do solo e água subterrânea – VI

Os VRQ são utilizados para caracterizar a ocorrência natural de substâncias químicas, considerando a política de prevenção e controle das funções do solo. Os VP indicam alterações de qualidade do solo que possam prejudicar sua funcionalidade e disciplinar a introdução de substâncias químicas no solo. Por conseguinte, os VI são usados para desencadear e definir ações de investigação e controle para resguardar os receptores de risco.

Dessa forma, os detentores de áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação no Estado de Minas Gerais, além de declararem as mesmas conforme determinado pelo COPAM através da DN nº 116/2008, também devem efetuar o gerenciamento destas áreas conforme consta da norma. Além do que, a DN Conjunta COPAM/CERH nº 02/2010 determina que o responsável pela contaminação da área será responsabilizado administrativamente, independente das sanções penais e cíveis aplicáveis ao caso.

Os resíduos gerados na CEMIG, após serem retirados do campo ou local do vazamento ou acidente, são colocados em sacos plásticos de alta densidade, tamborados, identificados, conforme norma ABNT NBR 10.004/2004, e

encaminhados para locais adequados ambientalmente. A empresa vem buscando medidas para reduzir o volume deste material. A disposição de óleo mineral isolante no ambiente é indevida pelos seguintes aspectos: impossibilita a aeração da água; atua na epiderme dos animais, podendo causar mortandade por motivos diversos; reduz a aeração do solo; altera as propriedades físico-químicas das águas e do solo.

O lançamento de óleo no solo é uma atividade considerada, portanto, potencialmente poluidora. No caso da sua disposição indevida ele se adsorve ao solo e ainda pode vir a contaminar as águas subterrâneas. Ambos os casos (impregnação do solo e/ou contaminação de águas subterrâneas) são considerados preocupantes e merecedores de especial atenção, por envolverem uso de técnicas e custos de recuperação ambiental elevado. Maiores detalhes serão descritos no plano de atendimento às emergências.

5.4. Tecnologias para Tratamento de Resíduos de Óleo Mineral Isolante

Dentre as tecnologias existentes para tratamento e destinação dos resíduos industriais produzidos no Brasil, citam-se: reuso, reciclagem, disposição em aterro, coprocessamento e incineração. Inicialmente deve-se evitar a geração do resíduo.

Caso não seja possível, deve se reduzir, reciclar ou reutilizar os resíduos gerados. Não obstante, repensar o modelo de produção e as oportunidades de rever métodos e aplicação de métodos e metodologia de produção mais limpa. Quando nenhuma das alternativas é possível buscam-se os aterros, a incineração ou coprocessamento.

As três tecnologias podem ser utilizadas, sendo que cada uma tem suas vantagens e desvantagens, além de poderem ser aplicadas ou não, de acordo com a tipologia

do resíduo. Uma breve explanação dos tratamentos mais comuns, bem como as razões que levam a CEMIG a utilizar, a princípio, o cooprocessamento para o destino final dos resíduos oleosos gerados em suas atividades e também aqueles oriundos de sinistros de equipamentos portadores de óleo mineral.

5.4.1. Disposição de Resíduos em Aterro Industrial

É o processo de disposição de resíduos sólidos no solo fundamentado em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, que permite a confinação segura em termos de controle de poluição ambiental e proteção à saúde pública, minimizando os impactos ambientais.

Antes de se projetar o aterro, são realizados estudos: geológico e topográfico a fim de selecionar a área a fim de que a sua instalação impacte o menos possível o ambiente. Inicialmente, realiza-se a impermeabilização do solo através de combinação de argila e manta específica de material plástico de alta densidade, para evitar infiltração dos líquidos percolados, no solo.

Os líquidos percolados são captados (drenados) através de tubulações e escoados para tratamento posterior. Para evitar o excesso de águas de chuva, são colocados tubos ao redor do aterro, que permitem o redirecionamento dessas águas. Os gases liberados durante a decomposição da matéria orgânica presente são captados e podem ser queimados como sistema de purificação de ar ou ainda utilizados como fonte de energia (aterros energéticos) e obtenção de créditos de carbono.

Para o correto monitoramento ambiental do empreendimento, devem ser construídos poços de monitoramento para avaliar se estão ocorrendo vazamentos e contaminação do lençol freático a montante e a jusante, no sentido do fluxo da água

do lençol freático, além de análises periódicas no efluente (percolado). Esta tecnologia pode ser utilizada para tratar resíduos perigosos e não perigosos, desde que sejam realizadas algumas modificações na planta e cuidados complementares, tais como dupla camada de impermeabilizante e dreno testemunho, quando o local receber resíduos perigosos.

Sendo operada de acordo com as regras sanitárias e de engenharia, torna-se uma técnica segura e ambientalmente correta para o tratamento e disposição de resíduos. É a tecnologia mais utilizada e de menor custo, por isso mais competitiva quando comparada com cooprocessamento e incineração. Os resíduos dispostos em aterros devem ser tanto quanto possível, secos, estáveis, pouco solúveis e não voláteis.

Quando os resíduos não preenchem estas condições devem preferencialmente passar por processos de estabilização, que consistem de processos físico-químicos destinados a reduzir a presença de lixiviáveis, corrigir o pH, a aumentar a resistência física, dentre outros. Não devem ser dispostos nos aterros de resíduos perigosos: ácidos, bases fortes, compostos orgânicos muito solúveis e voláteis, materiais inflamáveis e explosivos e rejeitos radioativos. Entretanto, com o emprego de técnicas especiais de estabilização, encapsulamento, solidificação e vitrificação é possível dispor desses materiais (VALLE, 2004).

Embora apresente garantias do ponto de vista sanitário, a tecnologia apresenta algumas desvantagens:

- Desperdício de matérias-primas, pois os insumos utilizados para a produção de objetos e resíduos dispostos não são reaproveitados e nem re-introduzidos na cadeia produtiva;

- Há a ocupação sucessiva de locais para deposição e aterramento dos resíduos, à medida que as áreas mais antigas vão sendo preenchidas.
- Deve haver monitoramento constante do local, mesmo após o esgotamento da sua vida útil.

Em uma perspectiva de médio e longo prazo este é um problema grave, pois normalmente apenas um número reduzido de locais reúne todas as condições necessárias para ser pode acolher estes resíduos. No que tange à disposição, a progressiva escassez de áreas disponíveis para aterro, associada ao permanente monitoramento dos mesmos em relação à contaminação do solo e do aquífero, mesmo após o seu encerramento, transforma a disposição de resíduos em um alvo de certa resistência por parte da sociedade e dos geradores, devido também ao princípio da corresponsabilidade (SISINNO, 2003).

5.4.2. Coprocessamento

É o aproveitamento de resíduos industriais combustíveis e/ou matéria-prima em fornos de alta temperatura (RESOLUÇÃO CONAMA nº 264, 1999). É uma prática que vem sendo utilizada há cerca de 30 anos e devido à sua característica de reciclagem, vem ganhando espaço como a forma mais adequada de tratar uma grande variedade de resíduos industriais.

Trata-se de uma técnica de destruição térmica em altas temperaturas em fornos de fabricação de clínquer, devidamente licenciados para este fim, com aproveitamento de conteúdo energético e/ou fração mineral, sem a geração de novos resíduos e contribuindo para a economia de combustíveis e matérias-primas minerais não renováveis.

Os fornos de cimento reúnem algumas características que os recomendam como possíveis instalações para a eliminação de resíduos perigosos, principalmente se esses resíduos forem combustíveis e puderem ser destruídos por reação com o oxigênio. Os gases no forno de clinquer atingem temperaturas máximas de 2000 °C no queimador principal e permanecem a temperaturas acima dos 1200 °C por períodos de 4-6 segundos. Por sua vez o clinquer sai do forno a temperaturas da ordem dos 1.450 °C.

Estas temperaturas são das mais elevadas encontradas em qualquer processo industrial e o tempo de residência dos gases a alta temperatura é também bastante superior ao obtido em outros processos de combustão alternativos. Assim, um forno de clinquer é um local com condições ótimas para uma queima ou destruição eficaz de qualquer resíduo orgânico que se possa oxidar/decompor com a temperatura.

Entre os materiais que podem ser coprocessados em uma fábrica de cimento estão: borras oleosas, graxas, lodos de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), tortas de filtração, borras ácidas, catalisadores usados, pneus, emborrachados, além de outros materiais, tais como areias, terras, Equipamentos de Proteção Individual (EPI), solventes, serragens, papéis, embalagens, entre outros.

Em virtude da legislação vigente, Resolução CONAMA 264/99, ou por aspectos inerentes à tecnologia, alguns tipos de resíduos não são adequados para destinação final através do coprocessamento, tais como resíduos hospitalares não-tratados, lixo doméstico ou urbano não-classificado, materiais radioativos, materiais explosivos, fossas orgânicas, pilhas e baterias, resíduos com altos teores de cloro ou metais pesados, pesticidas, ascaréis, entre outros. A maior parte das empresas de cimento do Brasil realiza coprocessamento em suas plantas. Na Europa, nos Estados Unidos

e em outros países do mundo o coprocessamento é uma prática habitual, considerada favorável em termos ambientais.

Os padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais para o controle de fontes de emissão atmosférica são muito rigorosos, uma planta de coprocessamento é monitorada 24 horas. Para que o controle das emissões seja realizado com total segurança, são realizados estudos minuciosos para verificar as características físicas e químicas dos resíduos que serão co-processados, definindo cuidadosamente a quantidade de resíduos alimentada no forno de cimento, de forma a garantir que as emissões estejam sempre abaixo dos limites impostos pela legislação (PEREIRA, 2002).

O diferencial em relação às demais técnicas de queima está no aproveitamento do resíduo como potencial energético ou substituto de matéria-prima na indústria cimenteira, sem qualquer alteração na qualidade do produto final e sem a geração de nenhum novo resíduo (escória ou cinza). O coprocessamento apresenta ainda a vantagem de eliminação na geração de passivos, sem qualquer alteração na qualidade do produto final e sem a geração de nenhum novo resíduo.

5.4.3. Incineração

A incineração é um processo de decomposição térmica, onde há redução de peso, do volume e das características de periculosidade dos resíduos, com a consequente eliminação da matéria orgânica e características de patogenicidade (capacidade de transmissão de doenças) através da combustão controlada.

A redução de volume é geralmente superior a 90% e em peso, superior a 75%. É um processo de destruição térmica realizado sob alta temperatura com tempo de

residência controlado, que através da decomposição térmica, via oxidação da parcela orgânica dos resíduos, a transforma em uma fase gasosa e outra sólida, com consequente redução de volume. A unidade de combustão constitui a parte fundamental de um incinerador porque do seu funcionamento depende a capacidade do incinerador para destruir mais, ou menos, eficazmente os resíduos orgânicos perigosos.

Há diferentes tipos de tecnologias aplicadas na queima de resíduos perigosos que incluem: fornos rotativos, sistemas de injeção líquida e sistemas em leito fluidizado. A maioria dos incineradores comerciais de resíduos perigosos é do tipo forno rotativo devido à sua maleabilidade e capacidade para tratar diferentes tipos de resíduos, pois podem processar resíduos na forma líquida e sólida, aceitando também resíduos em caixas fechadas ou barricas de papelão.

Os fornos rotativos utilizados na incineração de resíduos perigosos são constituídos tipicamente por duas partes: o forno rotativo propriamente dito e a câmara de pós-combustão. Na câmara de pós-combustão completa-se a queima dos gases, iniciada no forno rotativo. Uma das vantagens da planta de incineração é que permite gerar energia, através de uma caldeira de recuperação.

Dentre as vantagens da incineração podemos citar que os incineradores permitem uma maior maleabilidade na escolha do local de instalação, de modo a minimizar os efeitos ambientais relativos às emissões e os custos e riscos do transporte dos resíduos desde os seus locais de produção, uma vez que o coprocessamento em cimenteiras só pode ser efetuado em unidades já existentes e dá uma possibilidade de escolha muito menor. A gama de resíduos que a técnica possibilita que sejam

incinerados é maior e mais abrangente, admitindo resíduos farmacêuticos e ascarel (PCB) (GOMES & DINIS, 2005).

O investimento na instalação de uma unidade de incineração de resíduos perigosos é bem maior do que o necessário para adaptar uma cimenteira para o coprocessamento. Como consequência os custos de tratamento de resíduos são mais elevados na incineração quando comparado ao coprocessamento. Enquanto no coprocessamento o resíduo é queimado e incorporado ao produto, na incineração os novos resíduos são formados (cinzas, efluente de lavagem dos gases e escória).

5.5. Tratamento, Recuperação e Regeneração do Óleo Mineral Isolante

A CEMIG possui duas grandes máquinas para fazer o tratamento, regeneração e purificação do óleo mineral isolante, com capacidade de recuperação de 4.000 litros/hora (Figuras: 12, 13 e14).



Figura 12: Máquina de purificação de Óleo Mineral Isolante localizada em Belo Horizonte (MG), 2007.
Fonte: próprio autor.



Figura 13: Unidade purificadora de Óleo Mineral Isolante localizada em Belo Horizonte (MG), 2007.
Fonte: próprio autor.



Figura 14: Unidade de regeneração de Óleo Mineral Isolante localizada em Belo Horizonte (MG), 2007.
Fonte: próprio autor.

O tratamento se inicia com a análise cromatográfica, físico-química e contagem de partículas do óleo no laboratório da empresa, que visa observar critérios: rigidez dielétrica, fator de potência, presença de gases, umidade, dentre outros, para propor o tratamento e o tempo que óleo vai ser submetido.

Antes do início do tratamento há necessidade de se monitorar a variação de pressão dos elementos filtrantes. Logo após, o tratamento tem início com a entrada do óleo nos percoladores, onde se encontra a bauxita ativada que tem o papel de filtrar as impurezas físicas do óleo.

De acordo com Luz Júnior al. (2005), a bauxita promove a adsorção dos inibidores de oxidação que são substâncias polares presentes no óleo o que, a princípio, torna o óleo menos polar, mais isolante, embora aumente sua vulnerabilidade à oxidação. Embora haja essa adsorção dos inibidores, a bauxita também é capaz de adsorver os produtos dessa oxidação, mantendo o óleo com características isolantes semelhantes à de um óleo novo.

Fato esse comprovado através das medidas do índice de acidez total do óleo e das medidas de impedância. Portanto, a bauxita não reduz a capacidade isolante do óleo mineral, possibilitando sua utilização *in situ* como adsorvente de compostos polares formados durante a vida útil dos transformadores.

Em seguida, ele vai para o circuito de aquecimento que o mantém aquecido entre 70 a 90°C e para a câmara de vácuo, a fim de retirar a umidade presente no óleo. Esse tratamento altera a cadeia química dos hidrocarbonetos. Para recompor as moléculas partidas é realizado um processo de inibição do óleo. Processo este que consiste em inserir um óleo com outras propriedades químicas e físicas cujo objetivo é que, as propriedades do óleo tratado sejam compatíveis com a do óleo novo, o qual se verá, com detalhes, a seguir.

5.6. Plano de Atendimento à Emergência - Vazamentos de Óleo Mineral Isolante

O óleo mineral circula internamente e fica em contato com todos os materiais e componentes de um equipamento portador de óleo mineral isolante. Como estes materiais e componentes não podem perder suas propriedades singulares e também de estanqueidade, o óleo mineral possui baixa reatividade química.

Por apresentar características de baixa viscosidade e baixo ponto de fluidez, quando ocorre algum vazamento em solo nu, a tendência é que o óleo percole e penetre no solo.

Logo, é grande a necessidade e a importância que a contenção e remoção dos resíduos sejam realizadas com a maior brevidade possível, a fim de que possa evitar a propagação do óleo pelo solo e a impregnação de novas áreas com o vazamento.

O número de ocorrências de furto de transformadores e religadores na área rural têm aumentado de forma considerável nos últimos anos, dentro da área de concessão da CEMIG. Em grande parte, o objeto de interesse do furto são as bobinas do núcleo do equipamento, sendo confeccionado com o metal cobre, material muito valorizado no mercado de reciclagem.

No entanto, durante a ocorrência, algumas vezes o óleo isolante que se encontra no interior do equipamento é derramado no chão no próprio local da ocorrência do furto. Este solo, agora impregnado com óleo mineral, passa a se configurar como potencial agente impactante e deve ser removido e disposto adequadamente, a fim de evitar qualquer contaminação localizada que venha a atingir o lençol freático e corpos d'água.

Em área rural ou em terreno a céu aberto, onde haja derramamento de óleo no solo (vazamentos acidentais, furtos, explosão), a CEMIG providencia a remoção de todo. Caso haja derramamento de óleo no piso, a sua remoção é realizada através da absorção com serragem, terra ou outro material absorvente. Todo o resíduo deve ser acondicionado em sacos plásticos de alta resistência e em tambores, bombonas, big-bags ou caçambas. A remoção deve ser realizada, em todas as suas etapas,

utilizando-se os equipamentos de proteção individual (EPIs) adequados, por pessoal treinado e empresa credenciada.

Para o transporte do equipamento portador de óleo mineral avariado, há um kit de emergência composto de: bandeja de contenção (Figura 15), serragem, funil, mangueira com bomba de succão, enxada, sacos plásticos (Figura 16) e Fraldão (Figura 17). A bandeja possibilita que o equipamento seja transportado sem dar vazão ao óleo para o solo ou para o veículo, durante o deslocamento. A sistemática de remoção, acondicionamento e transporte está explicada e detalhada em procedimentos operacionais escritos e pertencentes ao Sistema de Gestão Ambiental implantado na empresa.



Figura 15: Bandeja para contenção e transporte de equipamentos contendo óleo, 2007.

Fonte: próprio autor.



Figura 16: Saco plástico de alta resistência para armazenamento de resíduos oleosos. Uberlândia (MG), 2007.

Fonte: próprio autor.



Figura 17: Fraldão utilizado para revestir o equipamento portador de óleo e evitar a continuidade de vazamento. Ituiutaba (MG), 2006.
Fonte: próprio autor.

Por meio de um projeto de pesquisa de P & D (Pesquisa e Desenvolvimento), CEMIG/ANEEL em parceria com a Universidade Federal de Uberlândia (UFU) a empresa busca reduzir e mitigar o impacto ambiental quando do vazamento de óleo mineral em área não pavimentada. Vazamentos estes, em grande parte, originados de sinistros de equipamentos portadores de óleo mineral isolante, os quais estavam instalados e em uso nas redes elétricas (Figura 18), bem como de acidentes no transporte dos referidos equipamentos (Figura 19).



Figura 18: Regulador de Tensão – equipamento portador de óleo mineral isolante que fora sinistrado na região do Triângulo Mineiro (CEMIG), 2010.
Fonte: próprio autor.



Figura 19: Transformador e Regulador de Tensão, respectivamente – equipamentos portadores de óleo mineral isolante - que foram avariados durante transporte na região da Serra da Saudade (Ibiá-MG), 2011.
Fonte: próprio autor.

6. REFERENCIAS – CAPÍTULO 1

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 6.869:1989.

Líquidos Isolantes Elétricos – determinação da rigidez dielétrica (eletrodos de disco).

_____. ABNT NBR 8.840:1992. **Guia para Amostragem de líquidos isolantes – procedimento.**

_____. ABNT NBR 10.004:2004. **Resíduos Sólidos - Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 10.005:2004. **Resíduos Sólidos - Obtenção de Lixiviado.** Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 10.006:2004. **Resíduos Sólidos - Obtenção de Solubilizado.** Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 10.007:2004. **Resíduos Sólidos – Amostragem.** Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 10.505:2006. **Óleo Mineral Isolante – Determinação de Enxofre corrosivo.**

_____. ABNT NBR 10.710:2006. **Líquido Isolante Elétrico - Determinação de teor de água.**

_____. ABNT NBR 11.349:2001. **Produtos de Petróleo - Determinação do Ponto de Fluidez.**

_____. ABNT NBR 12.133:1991. **Líquidos Isolantes. Determinação do fator de perdas dielétricas e da permissividade relativa (constante dielétrica).**

_____. ABNT NBR 13.882:2005. **Líquidos Isolantes Elétricos – Determinação do teor de bifenilas policloradas (PCB).**

_____. ABNT NBR 14.001:2004. – **Sistema de Gestão ambiental – Requisitos com orientações para uso.** Rio de Janeiro, 2004..

_____. ABNT NBR 14.483:2005. **Produtos de petróleo – Determinação da cor – Método do colorímetro ASTM.**

_____. ABNT NBR IEC 60.156:2004. **Líquidos Isolantes – Determinação da rigidez dielétrica à frequência industrial – Método de Ensaio.**

ANP – Agência Nacional do Petróleo - **Refino Petróleo.** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/refino_editorial.asp>. Acesso em 11 de fev. 2009.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. **Resolução ANP Nº 09, de 01 de novembro 1988.**



ASTM D 2.717:2002. **American Society for Testing and Materials.** Test Method for Thermal Conductivity of Liquids.

ASTM D 2.766:2002. **American Society for Testing and Materials.** Test Method for Specific Heat of Liquids and Solids.

BOWMAN, W. F.; STACHOWIAK, G. W.. **Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineering.** 1999, May, 22.

BRANCO, Samuel Murguel & ROCHA, Aristides Almeida. **Elementos de Ciências do Ambiente.** São Paulo; CETESB, 1987.

CASTRO, Pedro Assis Ribeiro de; CASSINI, Sérvio Túlio Alves; CASTRO, Eustáquio Vinícios Ribeiro de; CASSINI, Pedro Santa; JÚNIOR, Eudrades José Chaves. Avaliação Ecotoxicológica da Atenuação Natural de Sedimento de Manguezal Contaminado Com Hidrocarbonetos de Petróleo. **25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Recife-PE, 2009.

CEMIG – Companhia Energética de Minas Gerais. Instrução: Critérios Básicos de Projetos para Resíduos de Óleo — 0100- GR/EC-1204. **Departamento de Engenharia Civil da Geração.** Belo Horizonte, jul. 1999.

_____.EFAP – Escola de Formação e Aperfeiçoamento Profissional. **Instrução: Óleo Isolante – 02.111- FS/TT-023**, Belo Horizonte, jan. 1990.

_____.CARGA PERIGOSA. **Manual de Transporte de Cargas Perigosas / Pequenas Cargas Perigosas. – 01000 – AD/TE2**, Belo Horizonte, abril, 2007.



CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Solo**. Disponível em:< http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp> Acesso em 16 de jan. de 2010.

_____. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão Diretoria n. 195-E/2005.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 19 de jan. de 2010.

CODE OF FEDERAL REGISTRY - Title 40 (CFR 40) - Protection of Environment United States of America, 1994.

DONAIRE, Denis. A internalização da gestão ambiental na empresa. **Revista de Administração USP**, São Paulo, v.31, n.1, p. 44-51, jan./mar.1996.

ENIKEEV, V. Practical Aid for Oil Well Operators. **Mir Publishers**, pág. 20, Moscow, 1970.

FERNANDES, Paulo Oliveira. Bifenilas Policloradas; **Revista Fundacentro**, Vol. 15, nº 178, out. 1984.

FERNANDES, Paulo Oliveira. Controle de Óleo Mineral em Transformadores. **Revista Mundo Elétrico**, nº 351, jan, 1989.

FISQP – **Óleo Mineral Lubrax Industrial av-62.** Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/56a80f804c4aa7b581fc30869efed74/fispqlubindav62.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=56a80f804c4aa7b581fc30869efed74>>. Acesso em: 10 de jan. 2009.

GALDINO, C. A. B.; SANTOS, E. M. D.; PINHEIRO, J. I.; MARQUES J. R., S. & RAMOS, R.E.B. (2002) – **Passivo ambiental das organizações: uma abordagem teórica sobre avaliação de custos e danos ambientais no setor de exploração de petróleo.** ENEGEP, 2002.

GÓES, R. C. S. **Toxicologia industrial: um guia prático para prevenção e primeiros socorros.** Rio de Janeiro, Revinter, 1997.

GOMES, D.A; DINIS, A. Incineração vs Co-Incineração. **Revista da Faculdade de Ciência e Tecnologia**, p. 66-82, Portugal, 2005.

JABBOUR, Charbel José Chiappetta; ALMADA, Fernando César; BARBIERI, Jose Carlos. Gestão Ambiental Empresarial: um levantamento da produção científica brasileira divulgada em periódicos da área de Administração entre 1996 a 2005.

RAC. **Revista de Administração Contemporânea**, v. 12, p. 689-715, 2008.

LUZ JUNIOR, Geraldo Eduardo da; GUIMARÃES NETO, João Mariz; MOITA NETO, José Machado. Ação Adsorvente da Bauxita sobre Óleo Isolante Novo. **Química Nova**, Piauí, Vol. 28, Nº. 3, 535-538, 2005.

MCCUTCHEON, S.C. e SCHONOOR, J.L. **Phytoremediation. Published by John Wiley & Sons**, New Jersey, p. 355, 2003.

MILASCH, M. **Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante**. Editora Edgar Blucher Ltda, 1984.

MORRISON, Robert T.; BOYD, Robert N. **Química Orgânica**. 13º edição, editora: Fundação Calouste Gulbenkian, cap. 3, pág.112, nov. 1996.,



NR-15 - Norma Regulamentadora n.º 15 – **Atividades e Operações Insalubres** - do Ministério do Trabalho. Disponível em:
<http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15_anexo13.pdf>. Acesso em 12 jan. 2010.

ÓLEO ISOLANTE – Procedimentos Gerais para o Manuseio de Óleos. **CEMIG**, 01000 – CA-0558, 1998.

ÓLEOS MINERAIS. Disponível em: <<http://www.lubrificantes.net/ole-003.htm>>. Acesso em 10 de fev. 2009.

PAIXÃO, Luis Augusto. **Avaliação da Qualidade do Óleo Isolante em Transformadores com o emprego da função discriminante quadrática.** Dissertação de Mestrado. UFPR, Curitiba 2006.

PEDROZZO, M. F. M.; BARBOSA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINHARES, M. M. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo.** Salvador: Centro de Recursos Ambientais. Série Cadernos de Referência Ambiental, v.12, 246 p, 2002.

PEREIRA, V. - O que garante a segurança do cooprocessamento: o monitoramento contínuo. **Revista Meio Ambiente Industrial**, Ed 37, nº36 maio/junho de 2002.

PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO. Assessoria de Saúde Ocupacional do Serviço de Recursos Humanos. Exposições ocupacionais a agentes potencialmente perigosos na indústria do petróleo. Rio de Janeiro: **PETROBRAS/ SEREC/ASSAO**, 1994. (Tema de saúde ocupacional, n. 25/94).

RESOLUÇÃO CONAMA nº 264, 1999. Dispõe sobre procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o

cooprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clinquer, para fabricação de cimento.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 01, 1986. Dispõe sobre procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos para implementação da Avaliação de Impacto Ambiental.

ROSA, Giselle Smocking. Avaliação do Potencial de Espécies Vegetais na Fitorremediação de Solos Contaminados por Petróleo. Dissertação de Mestrado. Engenharia Ambiental, 144 p. UERJ, Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, Flávio da Costa. A Logística Reversa de Resíduos Sólidos em Ituiutaba: do diagnóstico à Elaboração de um modelo pró-ativo. Dissertação de Mestrado, UFU, 169 pág., 2007.

SISINNO, C. L. S. Disposição em Aterros Controlados de Resíduos Sólidos Industriais Não-Inertes: Avaliação dos Componentes Tóxicos e Implicações para o Ambiente e para a Saúde Humana. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 369-374, 2003.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro, Interciência, PETROBRAS, 2o ed., 2004.

VALLE, C. E . Qualidade Ambiental ISO 14.001, São Paulo, Ed SENAC, p. 127, 2004.

ZIRBES, Roberto; ROLIM, Jaqueline G.; ZURN, Hans H.; Metodologia para Avaliação e Diagnóstico do Estado de Isolamento de Papel Impregnado com Óleo Mineral. **Revista Controle & Automação** / Vol. 16, nº3 / jul, ago, set/2005.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **International Programme on Chemical Safety - IPCS. Selected petroleum products.** Geneva, 1982 (Environmental Health Criteria, v. 20).

CAPÍTULO 2 - A REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ÓLEO MINERAL ISOLANTE POR MEIO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Contaminação

Por contaminação de solo entende-se a adição de compostos químicos que modificam as características naturais do solo, limitando o seu uso, degradando a qualidade das águas (superficiais e subterrâneas), constituindo um risco à saúde, segurança e bem estar do público. A complexidade e a natureza dos solos de meios urbanos bem como o tipo de uso que lhes é destinado constituem um fator que condiciona às metodologias de abordagem e estratégia de amostragem de terrenos para avaliação sobre o estado de contaminação de um local. A contaminação de solos gera um passivo ambiental de grande significância e restringe ou impede os usos do solo, muitas vezes em regiões de grande valor imobiliário. A existência de uma área contaminada por petróleo e/ou seus derivados pode gerar problemas como danos a saúde humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e sérios danos à biota (CETESB, 2001).

Na prática, um sítio contaminado define-se pela ocorrência de concentrações de substâncias químicas que excedem os valores de referência constantes nas normas de cada país. De acordo com a CETESB (2001), uma área contaminada é o local

onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substâncias ou resíduos que nele tenham sido: depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, e que determina impactos negativos sobre os bens a proteger. Os valores obtidos baseiam-se na Resolução CONAMA número 420 de 2009.

1.2. Atividades Potencialmente Impactantes ao Solo

As atividades que tem o potencial de impactar o solo através da poluição/contaminação são aquelas onde ocorre o manuseio de substâncias, cujas características físico-químicas, biológicas e toxicológicas possam vir a ocasionar danos aos bens a proteger. Segundo Costa (2007), as atividades são identificadas como potencialmente contaminantes quando se observam as particularidades:

- Existência de processos produtivos que possam causar contaminação dos solos e águas subterrâneas;
- Presença de substâncias que possuem potencial para causar danos a bens a proteger, via solos e águas subterrâneas;
- A atividade industrial e comercial apresenta histórico indicando: manuseio, armazenamento e deposição inadequada de matérias-primas, produtos e resíduos e/ou a ocorrência de vazamentos e acidentes;

1.3. Avaliação do Risco de Contaminação

A avaliação do risco é uma ferramenta utilizada para estimar o perigo, para a saúde, segurança e bem estar do homem e do ambiente, que uma substância pode causar em determinadas situações. Ela serve de base para a tomada de decisões de

caráter ambiental, elaboração de ações e metas de remediação, bem como avaliação de áreas contaminadas (LA GREGA et al. 2001).

A metodologia para avaliação do risco ambiental em face de uma potencial contaminação existente no local exige a definição de um modelo conceitual que assuma a existência de três fatores distintos: fonte; alvo; trajeto (PETTS, 1997). Para que o risco exista faz-se necessário que se prove a existência de conexão dos três fatores citados:

- Fonte: ou origem de contaminação é todo o local cujas concentrações de elementos poluentes estejam acima de valores de referência e relação dose-efeito;
- Trajeto: ou meio de transferência da contaminação, é o caminho que permite a condução da contaminação, desde a fonte até o alvo; ele assume a dupla condição de transmissor/barreira e receptor primário; o meio geológico e as águas subterrâneas são os veículos carreadores;
- Alvo: meio receptor da contaminação (biofísico e/ou antropogênico); o alvo é definido pela sua sensibilidade às substâncias tóxicas e pela sua posição no meio receptor.

A identificação dos contaminantes presentes, a sua origem, e distribuição espacial, a caracterização do tipo e quantidade de materiais a tratar, permitem a seleção das tecnologias de remediação mais adequadas às características e ocupação futura do local.

Para se obter dados confiáveis em uma investigação de contaminantes lança-se mão da investigação *in situ*. A investigação *in situ* pode ser classificada no método direto ou indireto.

O Método Direto são métodos invasivos, que permitem, pontualmente, o acesso direto do meio a prospectar e o conhecimento das suas propriedades através da obtenção de amostras e/ou interpretação futura do local. O custo é maior do que o método indireto.

O Método Indireto são métodos não invasivos que permitem a cobertura de extensas áreas de terreno e a leitura sistemática das suas propriedades físicas médias. Permitem ainda a obtenção, a baixo custo, de grandes volumes de informação. É utilizado para a detecção de compostos orgânicos voláteis, identificação da ocorrência e níveis de concentração dos elementos químicos inorgânicos, permitindo a delimitação das zonas de maior concentração de poluentes.

1.4. Técnicas para Remediação de Sítios Contaminados

Por contaminação do solo entende-se a adição de compostos químicos que modificam as características naturais do solo, limitando o seu uso, degradando a qualidade das águas (subterrâneas e superficiais), constituindo, dessa forma, um risco à saúde e segurança das pessoas e da vida (CUNNINGHAM et al., 1995).

Como “sítio contaminado” restringe-se em termos geográficos, a área específica que está contaminada, ao invés de se utilizar o conceito de “solo contaminado”, que inclui solo, construções e águas subterrâneas. Quando se pensa em requalificação de uma área contaminada, de acordo com Costa (2007), três objetivos são levados em conta: tornar o local apto para o uso requerido; prevenir riscos e proteger o meio

ambiente e a saúde humana; garantir o acompanhamento do processo a longo-prazo.

O objetivo das ações de descontaminação deve ser o da garantia de redução do risco, o que não significa necessariamente a redução da concentração dos contaminantes a qualquer custo.

As tecnologias de remediação podem ser classificadas de acordo com: os processos tecnológicos envolvidos: físicos, químicos, biológicos, elétricos, térmicos ou as suas combinações são utilizados usados para tratar, purificar ou remediar solos contaminados. Tais processos atuam removendo ou estabilizando o contaminante. A estabilização não reduz a quantidade do poluente, contudo alteram-se suas propriedades químicas facilitando o sequestro ou a adsorção do contaminante, reduzindo ou mitigando, dessa forma, os possíveis impactos ao ambiente (CUNNINGHAM et al., 1995).

Pode-se levar em conta o modelo conceitual de contaminação: fonte; trajeto; alvo e o local onde são executadas: *in situ* ou *on Site*, que atua no próprio local onde houve a contaminação. *Ex situ* ou *off site*, que atua fora do lugar de origem onde houve a contaminação (SILVA, 2006).

A escolha da técnica apropriada para a remediação depende principalmente da natureza do contaminante. Os contaminantes podem ser de natureza orgânica ou inorgânica, como metais-pesados, hidrocarbonetos de petróleo, explosivos, solventes clorados, substâncias persistentes, dentre outros.

Quando há o uso de processos físico-químicos, várias técnicas podem ser utilizadas: lavagem do solo; injeção de ar; solidificação; extração, dentre outras. Para o casos

em onde as plantas representam o principal mecanismo da biorremediação ou quando se faz essencial para desencadear o processo, o mesmo é denominado de remediação natural pela vegetação ou fitorremediação natural.

No Quadro 1 são apresentadas as principais tecnologias utilizadas para o tratamento de contaminantes.

TECNOLOGIAS	TIPO	PROCESSO	RESUMO	POLUENTE(S)	REFERÊNCIAS
Atenuação Natural	<i>In situ</i>	Biológico	Monitoramento inteligente de parâmetros indicadores de atenuação natural para validar a estabilização ou redução de plumas dissolvidas.	CHC e BTEX e HPA	Guerin, 2002
Biorremediação	<i>In situ</i>	Biológico	Altera as condições bioquímicas naturais do solo para acelerar a degradação por micro-organismos, com ou sem estimulação (adição de nutrientes).	CHC e BTEX	Betangur – Galvis et al., 2005; Guerin, 1999
Bioventilação	<i>In situ</i>	Biológico	Baseia-se no estímulo da degradação <i>in situ</i> de qualquer composto degradável aerobicamente. O oxigênio fornecido através da injeção direta de ar acelera a remoção de compostos orgânicos. Observam-se as características físicas do solo e a profundidade da zona contaminada.	Solventes não clorados; hidrocarbonetos; conservantes de madeira; pesticidas.	Moreira, 2002; Costa, 2007
Bombagem	<i>In situ</i> <i>Ex situ</i>	Físico	Objetiva a remoção da água subterrânea contaminada para unidades de tratamento (filtragem, reações químicas) conduzindo à eliminação das águas contaminadas do aquífero.	Água contaminada	Costa, 2007
Dessorção Térmica	<i>Ex situ</i>	Térmico	Materiais escavados são incinerados para extração de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis.	HPA, PCB e pesticidas	Piná et al., 2002; Anthony & Wang, 2006
Destrução por Reação Química	<i>In situ</i>	Químico (oxidação, redução e declorinação)	Adição de reagentes químicos no meio que vão interagir com os elementos menos tóxicos, alterando a mobilidade dos elementos poluentes permitindo a sua imobilização ou extração.	HPA, PCB e pesticidas	Costa, 2007
Escavação e Remoção	<i>Ex situ</i>	Físico, Químico e Biológico	Escavação e remoção do solo e a sua inserção em locais apropriados, conforme o grau de contaminação, para tratamento.	Orgânicos e inorgânicos	Costa, 2007
Extração do Vapor	<i>In situ</i> <i>Ex situ</i>	Químico / Físico	Consiste na injeção de uma corrente de ar, através do solo de modo que os contaminantes sejam transferidos para o ar. Há a instalação de poços de extração de vapor ou tubos perfurados na zona de contaminação, com aplicação de vácuo para induzir o movimento dos gases no solo.	VOCs e combustíveis.	Silva et al., 2005; Costa, 2007.
Fitorremediação	<i>In situ</i>	Biológico	Plantas apropriadas são utilizadas para promover a extração/biodegradação de compostos orgânicos e metais do solo.	HPA, pesticidas e metais pesados.	Schwartz et al., 2006; Ouvrard et al., 2006; Joner et al., 2006
Imobilização (solos e água)	<i>In situ</i>	Físico	Realiza-se a contenção física do contaminante a partir de membranas geossintéticas, argilas ou introdução de barreiras verticais.	Solo e água contaminado	Costa, 2007
Injeção de Ar	<i>In situ</i>	Físico	Remoção física de contaminantes voláteis e semi-voláteis através de processos de aeração do solo na zona saturada.	CHC, BTEX e HPA	Marley et al., 1992
Landfarming	<i>Ex situ</i>	Físico e Biológico	Os solos contaminados são revolvidos periodicamente para serem arejados e expostos às condições climatéricas que, juntos com a atividade biológica para degradar, transformar e imobilizar contaminantes.	Hidrocarbonetos de alto peso molecular (creosotos, PAHs, resíduos de coque, pesticidas).	Costa, 2007
Lavagem/ Lixiviação de	<i>In situ/ Ex situ</i>	Físico-químico	Consiste no arrastamento ou transporte das substâncias poluentes através da injeção ou	Inorgânico, VOCs, SVOCs, CHC e	Paterson et al., 1999; Ouyang et

solo			infiltração de água/agentes extractivos apropriados na matriz do solo para a extirpagem e a biodegradação do contaminante. Os contaminantes são arrastados, faz-se a sua bombagem e o tratamento.	BTEX	al., 1996; Simonnot & Croze, 2007.
Separação Eletrocinética	<i>In situ</i>	Químico - eletroquímico e eletrocinético	Promove a desorpção e remoção de metais e de compostos orgânicos polares. Aplica-se ao solo uma corrente direta de baixa intensidade mediante a introdução de eletrodos. É um método de extração de contaminantes.	Solos, sedimentos e lamas contaminados com metais pesados e compostos orgânicos polares.	Costa, 2007
Solidificação /Estabilização/ Mobilização	<i>In situ/ Ex situ</i>	Químico / Físico	A partir da introdução de aditivos os contaminantes são fisicamente envolvidos no seio de uma massa estabilizada, promovendo a imobilização do resíduo diminuindo a permeabilidade, toxicidade e mobilidade.	CHC, inorgânicos (metais pesados) e radionucléidos	Moeri & Salvador, 2003; Barna et al., 2006; Costa, 2007.

Quadro 1: Tecnologias utilizadas no tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos em solo.
Fonte: Adaptado de Silva (2006).

1.4.1. Tratamento *In Situ*

O material contaminado é tratado no local sem se recorrer à sua mobilização e remoção. A ação corretiva é aplicada e opera diretamente no meio contaminado. Pode consistir na introdução de instrumentos no meio a tratar. As vantagens estão listadas abaixo:

- Elimina-se a necessidade de escavação e respectivo transporte, em solos;
- Evita-se a necessidade de bombagem de água e posterior tratamento, nas águas;
- Permite o tratamento simultâneo de solos e águas subterrâneas;
- Possui facilidade na implementação.

Em seguida, estão listadas as desvantagens:

- A operação do processo é dificultada devido à diversidade de parâmetros do meio natural que podem interferir com a progressão da operação;
- Há dificuldade de se estimar o volume preciso do material tratado e o grau de eficácia do tratamento.
- Tempo de tratamento pode ser longo.

1.4.2. Tratamento *Ex Situ*

O material contaminado é removido, por escavações (solos) ou bombagem (águas) e encaminhado para tratamento em outro local com técnicas apropriadas.

As vantagens são: o material contaminado é removido integralmente e sendo realizados em centros especializados, os tratamentos são mais eficientes;

Entretanto, existem as desvantagens, que são: o custo com o transporte dos resíduos pode ser elevado; devem-se tomar alguns cuidados especiais para o transporte dos resíduos perigosos; há risco de dispersão do contaminante durante a remoção e transporte; faz-se necessário a caracterização, classificação e separação dos resíduos;

1.5. Condições Bióticas e Abióticas do Solo que interferem na Degradação de Hidrocarbonetos

O óleo altera as propriedades do solo, devido à sua propriedade hidrofóbica, resultando na alteração da disponibilidade de água e nutrientes (ROSA, 2006). Os principais fatores que interferem no processo de degradação dos hidrocarbonetos de petróleo no solo são descritos:

1.5. Condições Bióticas e Abióticas do Solo que interferem na Degradação de Hidrocarbonetos.

1.5.1 Teor de oxigênio.

A quantidade do O_2 tem sua importância nas etapas iniciais do catabolismo dos hidrocarbonetos, pois envolvem a oxidação dos substratos por oxigenases. Apesar dos compostos: benzoato, hidrocarbonetos clorados, benzeno, tolueno, xileno, naftaleno e acenafteno serem degradados na ausência de oxigênio, esta ocorre de forma lenta (OUDOT, 1998; ROSATO, 1997).

1.5.2 pH⁶.

O potencial hidrogeniônico ideal para a biodegradação encontra-se próximo ao neutro (6 a 8). Este parâmetro influencia o crescimento e a atividade dos microrganismos e das plantas.

1.5.3 Teor de água.

A água do solo contaminado é responsável pela dissolução dos componentes residuais e pela ação dispersora sendo esta necessária ao metabolismo dos microrganismos e plantas. A maioria dos estudos indica que os teores ótimos de umidade encontram-se entre 50 e 70% (FRANKENBERGER, 1992).

1.5.4 Temperatura.

Todas as transformações biológicas são afetadas pela temperatura. Com o aumento da temperatura a atividade biológica tende a aumentar até a temperatura em que

⁶ pH – Potencial Hidrogeniônico - é uma grandeza físico-química que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução líquida. Refere-se à uma medida que indica se uma solução líquida é ácida ($pH < 7$), neutra ($pH = 7$), ou básica/alcalina ($pH > 7$). Uma solução neutra só tem o valor de $pH = 7$ a $25^\circ C$, o que implica variações do valor medido conforme a temperatura.

ocorre desnaturação enzimática. A temperatura também influencia as características físico-químicas do petróleo. Em temperaturas baixas a viscosidade do óleo tende a aumentar e a volatilização é reduzida. A temperatura ótima para biodegradação varia de 18°C a 30°C (OUDOT, 1998; ROSATO, 1997).

1.5.5 Concentração de nutrientes.

Os macronutrientes e os micronutrientes devem estar presentes no solo em quantidades suficientes e nas formas adequadas para suprir as necessidades dos microrganismos e das plantas.

1.5.6 Microrganismos.

Altas concentrações de óleo no solo inibem a atividade dos microrganismos. Alguns microrganismos encontrados no solo, águas subterrâneas e superficiais são capazes de degradar compostos orgânicos utilizando-os como fonte de energia.

A formação de compostos intermediários orgânicos tóxicos tais como o tolueno, pode resultar em intermediários como o ácido benzóico e compostos fenólicos, os quais em concentrações elevadas atuam como biocida (FRANKENBERGER, 1992).

Os metais pesados também podem influenciar a biodegradação de substâncias orgânicas por alterar a atividade ou a população microbiana (FRANKENBERGER, 1992). A redução da biomassa microbiana afeta diretamente a biodegradação do petróleo.

1.6. Caminhos percorridos no Solo, pelos Hidrocarbonetos, quando de Vazamentos

De acordo com Reid et al. (2000) a migração do petróleo no solo ocorre por meio de dois mecanismos: como uma massa de óleo que se infiltra no solo por ação da força da gravidade e da capilaridade como compostos individuais que se separam da mistura de componentes, pelo fenômeno chamado de percolação, dissolvendo-se na água ou volatilizando no ar.

Quando o óleo flui, a velocidade de infiltração é mais rápida que a velocidade de dissolução resultando em pouca separação dos compostos. Os fatores que afetam a velocidade de infiltração do óleo são o teor de água no solo, a vegetação e as condições edafoclimáticas (ATSDR, 2006; REID et al., 2000).

Quando a quantidade de óleo liberada para o meio ambiente é baixa, todo o produto se torna resíduo de saturação. A migração da massa de óleo cessa quando os espaços entre os poros do solo apresentam-se saturados com água. Se a densidade do produto for inferior à da água, o produto tende a flutuar através da interface entre as zonas saturadas e insaturadas de água e espalha-se horizontalmente formando uma camada fina, geralmente em direção às águas subterrâneas (ATSDR, 2006).

Se a densidade do produto for superior à da água, o óleo continuará a migrar em direção ao aquífero sob influência da gravidade. A migração cessa quando o produto é convertido em fração residual saturada ou quando encontra uma superfície impermeável. De acordo com as características físico-químicas dos compostos estes podem ser divididos em dois grupos: os compostos hidrófilos, (álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos) e compostos hidrófobos (hidrocarbonetos alifáticos, cílicos e aromáticos).

À medida que o peso molecular dos hidrocarbonetos aumenta, a sua solubilidade e mobilidade diminuem (MATTNEY, 1994). Os compostos apolares, como os hidrocarbonetos, são pouco solúveis em água e rapidamente ficam retidos nos constituintes hidrofóbicos do solo, como a matéria orgânica (JONER & LEYVAL, 2001).

Os compostos orgânicos distribuem-se entre a fração móvel (hidrocarbonetos com baixa viscosidade e elevada volatilidade) e imóvel (hidrocarbonetos com elevada viscosidade e baixa volatilidade) (MATTNEY, 1994). Os produtos derivados do petróleo (óleos e gasolina) são menos densos do que a água, pouco solúveis e bastante voláteis. A concentração do poluente no solo varia com o tempo de contato, que influencia diretamente sua biodisponibilidade e toxicidade (REID et al., 2000; SALZER et al., 1999).

Um dos efeitos do tempo de contato do poluente com o solo é que muitos compostos ficam retidos mais fortemente e tornam-se menos biodisponíveis com o tempo. Este fenômeno denominado “aging” afeta a remediação do solo (HATZINGER & ALEXANDER, 1995). A ação do tempo inclui mudança da composição do contaminante por meio da volatilização, solubilidade, transformações bióticas e abióticas, difusão e reação com a dinâmica dos agregados do solo.

O transporte dos poluentes orgânicos nos meios subterrâneos é influenciado por alguns mecanismos (adsorção, hidrólise, oxidação-redução, precipitação, degradação e volatilização), que podem retardar a migração destes a partir da superfície do solo, para as zonas saturadas subjacentes.

Muito provavelmente, a adsorção⁷ representa o processo mais significativo de interação entre os produtos derivados do petróleo e as frações orgânica e mineral do solo (SENESI, 1993; HAMIDI, 2000). A adsorção de íons ou moléculas na superfície das partículas do solo envolve a formação de complexos de superfície⁸.

Os processos de adsorção podem ser reversíveis ou irreversíveis. O grau e a dimensão da adsorção dependem da estrutura química dos compostos orgânicos e das características físicas e químicas do solo. Os HPAs de alto peso molecular tendem a serem adsorvidos pelo solo (HAMIDI, 2000).

Senesi (1993) mostrou que os poluentes orgânicos possuem maior afinidade com a fração orgânica (em geral absorção) do que com a fração mineral do solo (em geral adsorção). Assim sendo, a mobilidade dos poluentes é maior em solos com baixo teor de matéria orgânica. Grande parte dos hidrocarbonetos pode ficar adsorvida na matéria orgânica.

Por exemplo, existem radicais livres no húmus que podem reagir com os HPAs formando elétrons, ou seja, complexos aceptor-receptor, os quais podem iniciar ligações covalentes (MAHRO et al., 1994).

A matéria orgânica do solo é muito complexa e é constituída por ácidos húmicos e fúlvicos. O efeito da adsorção na migração dos poluentes no solo depende desta ocorrer em frações orgânicas insolúveis e imóveis (ácidos húmicos), ou de ocorrer em frações orgânicas móveis, dissolvidas ou em suspensão (ácidos fúlvicos). A matéria orgânica do solo, sob a forma de ácidos húmicos ou fúlvicos, pode assim atenuar ou facilitar o transporte de poluentes (SENESI, 1993).

⁷ Adsorção - concentração de matéria na interface entre a fase sólida e a solução da fase aquosa. Este processo depende dos tipos de minerais de argila que constituem o solo e do teor e natureza da matéria orgânica.

⁸ Complexos de Superfície - Um complexo de superfície acontece no caso de um grupo funcional da superfície reagir com um íon ou molécula (dissolvidas na solução) para formar uma unidade molecular estável (SPOSITO, 1989).

As reações de oxidação-redução afetam significativamente o transporte de poluentes orgânicos, estão muito relacionadas com a atividade microbiológica, com o tipo de substrato disponível para os microrganismos e dependem igualmente do potencial de oxi-redução do solo que expressa à tendência do meio em doar e receber elétrons (ROSA, 2006).

Para que a oxidação ocorra, o potencial do solo tem que ser maior que o dos compostos orgânicos, que podem hidrolisar, oxidar ou reduzir-se rapidamente, em contato com a água, resultando em novos compostos (HAMIDI, 2000). A volatilização consiste na perda por difusão de compostos químicos da fase líquida ou da fase sólida do solo para a atmosfera.

Segundo Hamidi (2000), a volatilização da fase sólida para a fase gasosa do solo é pouco significativa e pode ser desprezada. Segundo Mattney (1994) a taxa de volatilização é afetada pela volatilidade e viscosidade do poluente e profundidade, teor de umidade, porosidade e temperatura do solo.

1.7. Aspectos Litológicos e Geológicos da Região do Triângulo Mineiro

A característica litológica da área e região do Triângulo Mineiro, de onde foram retiradas as terras impregnadas com óleo mineral isolante, pertence à Formação Adamantina, que foi reconhecida em toda a área de distribuição do Grupo Bauru nos Estados de Minas Gerais (Triângulo Mineiro), sul de Goiás e sudeste de Mato Grosso do Sul, além do Estado de São Paulo.

Segundo Barcelos (1984), ela é formada por uma sequencia litológica caracterizada pela presença de banco de arenitos de granulação fina e muito fina, bem arredondados, dispersos em matriz arenosa fina e siltico-argilosa, cor rósea a

castanha, com estratificações cruzadas, cujas espessuras variam entre 2 a 20 (BARCELOS, 1984).

Na formação veem-se, como estruturas sedimentares, marcas onduladas e laminação cruzada. Alternam-se com bancos de lamitos, siltitos e arenitos lamíticos, de cor castanha avermelhada a cinza-castanho, maciça ou com acamamento grosseiro. A partir de Uberlândia, em direção a Goiás, os primeiros afloramentos da Formação Adamantina aparecem somente nas proximidades de Monte Alegre de Minas, passando por Ituiutaba, Santa Vitória e são contínuos até Caçú, estado de Goiás. Destaca-se a presença de fósseis nesta formação.

1.8. Caracterização Física e Geotécnica dos Solos

Com vistas à caracterização física e geotécnica dos solos, devem ser determinados os seguintes parâmetros (COSTA, 2007):

- Peso específico seco;
- Teor em matéria orgânica;
- Granulometria, com obtenção do teor de argilas;
- Limites de consistência.

Estes parâmetros são importantes para a seleção das tecnologias de remediação onde se queira implementar.

1.9. Aspectos que Interagem e Influenciam a Pedologia

Os solos estão constantemente em desenvolvimento e atuação sobre o material litológico, nunca estando estáticos, por mais curto que seja o tempo considerado. Geralmente, o solo é descrito como um corpo tridimensional, podendo ser, porém, ao se considerar o fator tempo, descrito como um sistema quadrimensional: tempo, profundidade, largura e comprimento.

Este mesmo solo é o receptáculo final de uma ampla gama de resíduos que nele são depositadas, sendo, portanto, o local onde ocorrem transformações físicas e mineralógicas das rochas sobre a ação da atmosfera, biosfera e hidrosfera e onde há reações químicas de compostos que podem poluir e impactar o ambiente. É um constituinte vivo, pois nele se efetivam os ciclos biogeoquímicos (C,N,P) que se relacionam com os efeitos de degradação.

São constituídos por minerais, poros ocupados por ar e água e material orgânico. Neste embasamento faz-se sentir a atividade biológica (RESENDE, 2005). Sendo um corpo de material inconsolidado, recobre a superfície emersa terrestre, entre a litosfera e a atmosfera, constituem-se de proporções e tipos variáveis de minerais, gases, água e matéria orgânica. É produto do intemperismo⁹ sobre um material de origem, cuja transformação para solo se desenvolve em um determinado relevo, clima, bioma e ao longo de um tempo.

⁹ Intemperismo – processo de degradação natural. É a resposta dos materiais que estavam em equilíbrio no interior da litosfera às solicitações da atmosfera, da hidrosfera e talvez, ainda, da biosfera. Ele pode ser mecânico, pela expansão diferencial na superfície e crescimento de cristais estranhos (gelo), ou químico, que tem início na cristalização de sais. Existem, também, ações biológicas, como penetração de raízes e a atividade bacteriana, que dependem da umidade e do calor. Assim todos estes fatores causam a desintegração e modificação das rochas e dos solos. O intemperismo (mecânico e químico) é a primeira etapa da pedogênese. (Site: <<http://www.akademisyen.com/egitim/portugesedic3.asp>> Acesso em: 26 jan. 2010).

As partículas do tamanho de areia e silte, sob a ação do intemperismo transformam-se em argila que é geralmente mais resistente e menos rica em reserva de nutrientes do que o material que lhe deu origem.

A fração silte serve como indicadora do grau de intemperização do solo ou do potencial dele de conter minerais primários facilmente intemperizáveis. As características do solo variam, horizontal e verticalmente e, ainda, dependem do material de origem.

De acordo com a (EMBRAPA, 1999), o solo é um corpo natural da superfície terrestre, independente e dinâmico, resultante da ação cumulativa de fatores, tais como rocha mãe, relevo, tempo, clima e organismos (vegetais e animais) designados conjuntamente por fatores pedogenéticos ou fatores de formação do solo. O Clima é importante, pois se relaciona com a precipitação e com as variações de temperatura (mínima e máxima), quantidade e direção.

Os processos geoquímicos são intensificados com a precipitação da água, que em contato com a rocha, drena o perfil. À medida que a temperatura se eleva a atividade química, intensifica. Quanto maior a quantidade de água, maior a atividade química no solo.

Os organismos vivos localizados no solo relacionam-se com a decomposição da matéria orgânica e têm um papel fundamental na regulação dos processos biogeoquímicos formadores e mantenedores dos ecossistemas.

O limite máximo de água que um solo pode reter é indicado pela capacidade de campo que corresponde à umidade do solo na qual a drenagem interna

praticamente cessa. Este parâmetro determina a disponibilidade de água no solo (REICHARDT, 1985).

1.10. Fatores Associados à Permeabilidade dos Solos

O solo tem várias funções: nutrição de plantas e produção de alimentos; sistema depurador de efluentes industriais e domésticos para sociedades modernas; depurador de água e alimentação de lençol freático; servir como material geotécnico (abertura de estradas, construção civil); preservar a biodiversidade. Todos os solos são mais ou menos permeáveis.

A permeabilidade intrínseca do solo ao ar (k_a) é uma propriedade física que varia de acordo com o tamanho dos grãos, uniformidade do solo, porosidade e teor de umidade. Segundo Norris et al. (1993), coeficientes de permeabilidade menores que 0-4 cm/s limitam a eficiência da biorremediação, devido à dificuldade de infiltração de fluidos e transporte microbiano no solo.

Em solos arenosos, infere-se que o mesmo seja como um material constituído por canalículos, interconectado uns aos outros, nos quais há água armazenada, em equilíbrio hidrostático, ou a água flui através desses canalículos, sob a ação da gravidade. Em solos argilosos, esses canalículos teriam um pequeníssimo diâmetro que dificultaria a fluidez da água, juntamente com formas exóticas dos grãos que intervêm forças de natureza capilar e molecular de interação entre a fase sólida e a líquida.

Portanto, o modelo de um meio poroso, pelo qual percola à água, é algo tanto precário para as argilas, embora possa ser perfeitamente eficiente para as areias. O

termo argila também é usado na classificação granulométrica de partículas, sendo denominada como argila granulométrica a partícula em tamanho.

Quanto maior o teor de argila de um solo, para um mesmo tipo de argila, maior a área específica do solo e maior a intensidade de fenômenos como retenção de água, capacidade de troca, resistência à erosão e fixação de fósforo. A fração argila, silte, dentre outras, podem apresentar cargas negativas e positivas. A maioria dos solos apresenta o número de cargas negativa maiores do que o número de cargas positivas, sendo denominados – solos eletronegativos.

Poluentes orgânicos podem ser retidos pelos sedimentos do solo, tanto por infiltração e retenção nos poros como por adsorção à superfície das partículas. As propriedades químicas e físicas da parte sólida do solo, incluindo o estado de hidratação, textura e matéria orgânica, controlam o grau de penetração e adsorção dos hidrocarbonetos.

Os hidrocarbonetos apresentam diferentes pressões de vapor e taxas de volatilização, sendo que os mais voláteis irão se difundir pelos poros do solo e os componentes não volatilizados permanecerão no solo.

1.10.1. Fatores que Influenciam no Coeficiente de Permeabilidade do Solo

Reportando à Pazzetto (2009), os principais fatores que influenciam no coeficiente de permeabilidade do solo são:

- Granulometria: o tamanho das partículas que constituem os solos influencia no valor de “k”; nos solos pedregulhosos sem finos (partículas com diâmetro superior a 2mm);

- Índice de Vazios: a permeabilidade dos solos está relacionada com o índice de vazios, logo, com a sua porosidade; quanto mais poroso for um solo (maior a dimensão dos poros), maior será o índice de vazios, por conseguinte, mais permeável (para argilas moles, isto não se verifica).
- Composição Mineralógica: a predominância de alguns tipos de minerais na constituição dos solos tem grande influência na permeabilidade; por exemplo, argilas moles que são constituídas, predominantemente, de argilo-minerais (caulinitas, ilitas e montmorilonitas); Estrutura: é o arranjo das partículas; nas argilas existem as estruturas isoladas e em grupo que atuam forças de natureza capilar e molecular, que dependem da forma das partículas; nas areias o arranjo estrutural é mais simplificado, constituindo-se por canalículos, interconectados onde a água flui mais facilmente.
- Fluído: o tipo de fluido que se encontra nos poros; nos solos, em geral, o fluido é a água com ou sem gases (ar) dissolvidos.
- Macroestrutura: principalmente em solos que guardam as características do material de origem (rocha mãe) como diaclases, fraturas, juntas, estratificações; estes solos constituem o horizonte C dos perfis de solo, também denominados de solos saprolíticos.

Temperatura: Quanto maior a temperatura, menor a viscosidade d'água, portanto, maior a permeabilidade, isto significa que a água mais facilmente escoará pelos poros do solo.

1.11. Propriedades e Funções do Solo

As propriedades e funções do solo são resultantes da interação da biodiversidade com seus componentes físico-químicos, assim definidas (RESENDE, 2005):

- a) Cor: característica que se consegue distinguir com certa facilidade. Os solos hidromórficos tendem a ser acinzentados e os solos tropicais bem drenados tendem a ter tonalidades vermelhas e amarelas, com cores bem fortes. A matéria orgânica e os compostos do íon “Fe” são os principais agentes responsáveis pela cor dos solos. O excesso de água (ausência de oxigênio) tende a favorecer a redução e retirada de ferro (Fe) do sistema. Menos teores de Fe e clima mais úmido estimulam a formação de goethita, dando cor amarela (ausência de hematita).
- b) Constituição – o solo constitui-se de poros (ar e água), minerais, matéria orgânica e organismos. Em solos hidromórficos os poros são ocupados por água durante longos períodos, em detrimento da fase gasosa. Com a ausência de oxigênio há a restrição da atividade decompositora, o que proporciona maior acúmulo de matéria orgânica.
- c) Textura – é a distribuição relativa de classes de partículas do solo. Refere-se à parte inorgânica do solo e ao tamanho e proporção das partículas constituintes do solo, assim definidas na Tabela 1:

Partícula	Diâmetro (mm)	Característica
Matações	> 200	Grande porte, constituindo a pedregosidade.
Calhaus	200 – 20	Constitui a pedregosidade.
Cascalhos	20 – 2	Pequeno porte
Areia grossa	2 – 0,20	Pequeno porte
Areia fina	0,20 – 0,05	Pequeno porte
Silte	0,05 – 0,002	Partícula fina que confere aos solos baixa plasticidade.
Argila	< 0,002	Partícula muito fina.

Tabela 1 – Classe de partículas, diâmetro e suas respectivas características.

Fonte: RESENDE, (2005).

d) Estrutura - é a forma de organização das partículas elementares, sendo as mesmas agregadas em unidades maiores: esferoidal; bloco; prismática; colunar, laminar.

e) Cerosidade – são películas finas ou filmes de argilas, sendo considerado o aspecto brilhante e ceroso, que ocorre por vezes na superfície das unidades de estruturas, manifestado muitas vezes por um brilho matizado. Decorre de película de materiais coloidais, depositado nas superfícies das unidades estruturais, material este constituído por minerais de argila, óxido de ferro/ alumínio. Se a cerosidade estiver presente em um solo, esta pode servir para indicar a riqueza relativa de um solo em nutrientes (estágio de intemperismo) e, corriqueiramente, fornecem obstáculos às raízes para penetrar nos agregados do solo. Formam-se a partir de compostos de manganês, ferro e matéria orgânica.

f) Porosidade – são os espaços no solo ocupados por ar e água. Dividem-se em microporos e macroporos e relaciona-se com a estrutura e com a textura.

g) Consistência – relaciona-se com a influência que as forças de coesão e de adesão exercem sobre os constituintes do solo, de acordo com seu variável estado de umidade. A força de coesão se refere à atração entre partículas sólidas, entretanto, a força de adesão está relacionada à atração entre as partículas sólidas e as moléculas de água. Assim, um solo pode ser muito duro quando está seco, e pegajoso quando está molhado.

h) Cimentação – decorre da união das partículas do solo por agente cimentante: carbonato de cálcio, sílica, óxido Fe e Al, que pode formar camadas impermeáveis às raízes e à água.

i) Pedoclima – é o regime hídrico e térmico do solo, sendo comumente denominado como as condições de temperatura e de umidade de um volume de solo.

j) Pedoforma – são os elementos do relevo, de grande importância na identificação dos solos.

1.12. Classificação dos Solos

Os primeiros sistemas de classificação utilizados na pedologia exigiam apenas a observação do pesquisador. Eram geralmente associados aos processos mais marcantes da gênese pedológica, ou a rocha matriz ou até mesmo a cor do solo. Dessa forma, existiam os "solos de colúvio", ou os "solos de granitos" ou "solos roxos". A classificação dos solos permite entender os processos que levam um solo a transformar-se em outro.

De acordo com Resende (2005), os solos podem ser classificados de acordo com características marcantes, a exemplo da fertilidade. Por outro lado, ao subdividir o solo pelo seu baixo teor de argila, pode-se entender se os processos de lixiviação podem estar alterando determinado solo.

1.12.1. Quanto à Maturidade

Quanto à maturidade, os solos se classificam em:

- Solo Jovem – em sua constituição não se tem toda a sequência de perfis de solos. Apresentam alto teor de silte; Horizonte A – delgado; Rocha;
- Solo Maduro – quando o perfil de solo que reflete nas suas características físicas, químicas e mineralógicas os perfis: (A, BC, C, R).
- Solo Evoluído – o solo reflete todos os seus perfis.

1.12.2. Quanto à Constituição

Solos arenosos - são aqueles que têm a sua maioria dos grãos de tamanho entre 2 mm e 0,075mm, formado principalmente por cristais de quartzo e óxido de ferro no caso de solos de regiões tropicais. Os solos arenosos têm boa aeração. Plantas e micro-organismos vivem com mais dificuldade, devido a pouca umidade. O solo arenoso possui teor de areia superior a 70%. Também possui argila e outros compostos em menor percentagem. Mas como tem boa aeração não retém água. Esse solo é permeável, Também é conhecido com neossolo. Os grãos de areia são maiores e tem mais espaço entre si facilitando a passagem da água.

Solos argilosos - são pouco arejados, possuem grande microporosidade, mas armazenam mais água. São menos permeáveis, onde a água passa mais lentamente, ficando, então armazenada. Alguns solos brasileiros, mesmo tendo muita argila, apresentam grande permeabilidade. Sua composição é de boa quantidade de óxidos de alumínio (gibbsita) e de ferro (goethita e hematita). Quanto mais argiloso um solo, maior a expressão das forças de coesão e adesão. Formam pequenos grãos semelhantes ao pó-de-café, isso lhe dá um aspecto similar ao arenoso. Chamado de argilossolo. Os grãos de argila são menores e bem próximos uns dos outros, dificultando a passagem da água.

Solos siltosos - com grande quantidade de silte, geralmente são muito erodíveis. O silte não se agraga como a argila e ao mesmo tempo suas partículas são muito pequenas e leves.

Solo humífero - esse solo apresenta uma quantidade maior de húmus em relação aos outros. É um solo geralmente fértil, ou seja, um solo onde os vegetais encontram melhores condições para se desenvolverem. Possui cerca de 10% de

húmus em relação ao total de partículas sólidas. A presença de húmus dá uma coloração, em geral, escura, contribui para sua capacidade de reter água e sais minerais e aumenta sua porosidade e aeração.

Solo calcário – a quantidade de calcário nesse tipo de solo é maior que em outros solos. Desse tipo de solo é retirado um pó branco ou amarelado, que pode ser utilizado na fertilização dos solos destinados à agricultura e à pecuária. Esse solo também fornece a matéria-prima para a fabricação de cal e do cimento. Os solos também são classificados como minerais ou orgânicos. Os Solos Minerais, também denominados de inorgânicos, aqueles que, nas camadas superficiais, o teor de matéria orgânica é comparativamente reduzido, variando geralmente de 1 a 10 %.

Já os solos orgânicos podem apresentar quantidades de matéria orgânica em um percentual acima de 80% e são encontrados apenas em regiões particulares onde houve favorecimento para sua formação. Em importância, destacam-se os minerais em relação aos orgânicos por ocuparem elevada proporção de área total de terra.

Na maioria dos solos, a matéria orgânica do solo está presente em um percentual de 5% e apresenta uma alta capacidade de interagir com outros componentes, alterando assim propriedades químicas, físicas e biológicas do solo, as quais afetam o crescimento e desenvolvimento das plantas. Contida na matéria orgânica do solo, as substâncias húmicas apresentam grande reatividade em comparação com os outros componentes do solo.

As substâncias húmicas são consideradas polieletrólitos de ácido fraco e possuem capacidade de interagir com íons ou moléculas presentes na solução do solo dentro de uma ampla faixa de pH. Elas atuam como ácidos de Lewis devido à ocorrência, na sua estrutura, de grupos com insuficiência de elétrons (MEURER, 2000). A maior

reatividade da matéria orgânica do solo, em comparação com os minerais, também se deve à grande área superficial específica¹⁰ (ASE), área disponível para que ocorram reações químicas, a qual pode chegar a $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma alta carga de superfície. (MEURER, 2000).

Portanto, o conhecimento dos valores de ASE das partículas constitui uma ferramenta de fundamental importância na compreensão dos fenômenos de superfície. Ao contrário dos argilominerais, que podem apresentar cargas negativas permanentes ou dependentes de pH, a MOS apresentam somente cargas que dependem do pH e predominantemente negativas na faixa de pH dos solos (4,0 a 6,0). Dentre as principais reações que a matéria orgânica do solo pode realizar, destacam-se: troca de cátions; complexação de metais; tamponamento da acidez; interação com argilominerais e moléculas orgânicas.

As interações do solo com o contaminante são dependentes: da propriedade física e química das substâncias envolvidas; do pH; da temperatura; do potencial redox; da umidade. Esta interação do solo com o contaminante é de grande importância, pois controlam a persistência e atuam na velocidade: de degradação, toxicidade e mobilidade da substância, bem como sua disponibilidade para os seres vivos (MEURER, 2000).

¹⁰ Área Superficial Específica (ASE) - comportamento físico-químico dos solos que se relaciona com a superfície de reação de seus constituintes orgânicos ou inorgânicos. Esta superfície, por unidade de massa, é conhecida como a área superficial específica (ASE, expressa em $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$). Define-se ainda como o somatório das superfícies de exposição interna (ASEi) e externa (ASEe) das partículas. Um dos principais métodos empregados na determinação da ASE baseia-se na adsorção química de moléculas orgânicas polares, como o etilenoglicol, o etilenoglicol mono-etyl éter (EGME) e o glicerol, pela formação de uma camada monomolecular sobre a superfície do material. No solo, a magnitude da ASE depende principalmente da textura e da mineralogia da fração argila, afetando, por consequência, a capacidade de troca catiônica (CTC) a retenção de água em elevados potenciais e a dinâmica de solutos, poluentes e biocidas. (Site: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v31n6/14.pdf>> Acesso em: 26 jan. 2010).

1.12.3. Quanto ao Horizonte Diagnóstico

Para se classificar um solo, deve-se ter em vista seu horizonte diagnóstico, dentro do solum (horizontes O, A e B juntos). Este é um horizonte do solo, com características pré-determinadas pela taxonomia a ser utilizada pelo pedólogo. Para tanto, deve-se pegar amostras de cada horizonte do solo e, em laboratório, ver qual horizonte diagnóstico determinada amostra representa.

Os horizontes de solo, que compõem o perfil de um solo, são apenas horizontes delimitados de acordo com sentidos básicos do pesquisador (como visão e tato) e simples técnicas de campo. Já os horizontes diagnósticos exigem exames em laboratório.

Por exemplo, ao se retirar a amostra do horizonte B, e, em laboratório ver que trata-se de um horizonte B textural, ou seja, com acúmulo de argila, sendo ainda um acúmulo iluvial, pois em campo o pedólogo viu que se tratava de um horizonte B abaixo de um horizonte Eluvial (horizonte E), ou um solo em vertente, próximo a uma latossolo, o pesquisador poderá inferir se é um solo do tipo Luvisolo ou Argissolo (sendo que no primeiro, as argilas devem ser 2:1 e no segundo 1:1).

A classificação brasileira de Solos, sempre em constante atualização, é chamada de SiBCS (Sistema Brasileiro de Classificação). É desenvolvida pela Embrapa, sendo a mais recente, publicada em 1999, com importante atualização em 2005 e lista os solos do Brasil e brevemente seus horizontes além de algumas características diagnosticadas.

Nesta classificação há 6 níveis categóricos (Ordem, Subordem, Grande Grupo, Subgrupo), sendo os níveis mais baixos (Família e Série) ainda discutidos.

Existiam, na SiBCS, 1999, 14 ordens de solo, mas em 2005, uma ordem foi extinta.

As 13 ordens resultantes são:

Organossolo. Solo com horizonte hístico com espessuras de 40 cm ou mais.

Gleissolo. Solos com horizonte glei (subsuperficial acimentado, influenciado pela água) dentre os 50 cm primeiros centímetros superficiais.

Plintossolo. Solo com horizonte plíntico (plintita, ou laterita).

Planossolo. Solos com horizonte B plânico (B textural, com mudança abrupta), abaixo do horizonte eluvial e superficial.

Espodossolo. Horizonte B espódico, abaixo do horizonte eluvial e superficial.

Latossolo. Solos com horizonte B muito intemperizados e com boa distribuição de argila em todo perfil.

Nitossolo. Solo com horizonte B nítico (com cerosidade) e argilas 1:1

Argissolo. Solo com horizonte B textural e argilas 1:1.

Chernossolo. Solo com A chernozêmico (rico em matéria orgânica, teores de cálcio) de espessura mínima de 10 cm.

Luvissolo. Solo com B textural rico em cátions básicos, com argilas 2:1

Cambissolo. Solos com B incipientes (pouco expressivo), sem A chernozêmico.

Vertissolo. Horizonte vértico (com argilas 2:1 e rachaduras).

Neossolo. Solos novos, sem horizonte B, e bastante influência da rocha matriz.

A ordem de solos retirada em 2005 foi a dos Alissolos, sendo este solo diagnosticado como possuindo horizonte B textural rico em alumínios e argilas 2:1. Esta ordem foi excluída, pois classificar de acordo com a quantidade de alumínio foi considerado algo secundários, sendo possível, inclusive, tais teores de alumínio dos Argissolos ocorrerem em outros solos também.

1.13. Processos Oxidativos Avançados (POA) na Descontaminação de Solo Impregnado com Óleo Mineral Isolante (Hidrocarbonetos)

Existe um grande número de processos de tratamento de solos contaminados que são utilizados industrialmente, tais como: físicos (dessorção térmica, confinamento, etc); físico-químicos (oxidação, lavagem, etc.) e biológicos (biorremediação, fitorremediação, etc.), os quais funcionam em alguns casos *ex situ* (remoção da terra para tratamento em local ou equipamento adequado) ou *in situ* (sem remoção da terra). Vários métodos podem ser empregados para remover hidrocarbonetos do solo.

Não há uma regra geral que determine o melhor tratamento de uma área contaminada específica. (MARIANO, 2006). Cada caso deve ser analisado individualmente, avaliando suas particularidades. Segundo Ferreira (2000), para que a tecnologia a ser escolhida apresente a eficácia esperada, faz-se necessária a compreensão das características químicas do contaminante e os mecanismos de transferência de massa que influenciam o sistema.

Dentre os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo e em seus derivados, merecem destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Esses hidrocarbonetos são biorrefratários, hidrofóbicos e recalcitrantes, sendo conhecidos como tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos.

Devido a sua hidrofobicidade, os HPA tendem a ser adsorvidos fortemente na matéria orgânica do solo por muitos anos, tornando-se reservatórios desses compostos. Há na literatura científica vasta e extensa material sobre os Processos Oxidativos Avançados (POA), envolvendo a oxidação de compostos orgânicos pelas reações de Fenton, suas variações e reações dos persulfatos.

Os Processos Oxidativos Avançados têm se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais, pois se baseiam na degradação molecular dos compostos de carbono. Nesse processo não há a remoção do material orgânico tóxico, mas a sua transformação através de reações químicas de oxi-redução.

A grande vantagem desses processos reside no fato de ser um tipo de tratamento destrutivo/transformativo das moléculas de carbono, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradados através de uma série de reações químicas (HIGARASHI, *et al.*, 2000). Segundo Pandiyan (2002), esta série de reações químicas que podem ser resumidas na equação abaixo:



Outra vantagem deste processo é que os produtos finais da oxidação são espécies inócuas ao ambiente, tais como CO₂, H₂O e íons de hidrogênio provenientes dos heteroátomos. Esses processos de tratamento são considerados como métodos promissores para a remediação de solos contaminados e águas residuárias contendo poluentes orgânicos não-biodegradáveis (RODRIGUEZ, 2003).

Os POA se constituem em uma tecnologia não térmica, em base aquosa, sob pressão atmosférica, local que vem sendo desenvolvida para transformar ou mineralizar contaminantes orgânicos ou misturas de contaminantes altamente perigosos. Os benefícios da descontaminação de solos através dos POA vêm sendo demonstrados em publicações científicas e periódicos.

Muito embora o processo de oxidação química fosse de conhecimento, sua aplicabilidade aos problemas de solos contaminados se faz recente. São utilizados sistemas empregando as reações de Fenton e outros oxidantes, a exemplo do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), permanganato (MnO_4^{-1}), ozônio (O_3) e persulfatos ($S_2O_8^{-2}$). Segundo Rodriguez (2006), a principal característica do peróxido e do ozônio é que ambos possuem tempos de decaimento relativamente curtos quando comparados aos dos persulfatos.

Os processos oxidativos são baseados na formação de radicais hidroxilas que apresentam um potencial de oxidação termodinâmico bastante elevado ($E_0=2,06V$) conforme se vê na tabela abaixo. São capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (HIGARASHI *et al.* 2000) e estão sendo utilizados para o tratamento de diversos tipos de efluentes, na remediação de solos contaminados com substâncias tóxicas e recalcitrantes, pois resultam produtos finais mineralizados. Segundo Beltrán (1997), a maioria dos contaminantes ambientais reage de 10^6 a 10^9 vezes mais rápido com o radical hidroxila do que com o ozônio (Tabela 2).

Agente Oxidante	Potencial de Redução (V)
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,01
O_2	1,23
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Radical peroxila ($\cdot\text{OOH}$)	1,70
Permaganato (KMnO_4)	1,67
$\text{Cl}_2\text{ (aq)}$	1,40
$\text{Cl}_2\text{ (g)}$	1,36
Bromo (aq)	1,09
Iodo	0,54

Tabela 2 – Potencial Padrão de Reação e redução para Oxidantes.

Fonte: Beltrán et. al. (1997).

O radical hidroxila reage por adição nas duplas ligações dos compostos orgânicos, pela retirada de hidrogênio de um grupo alquila ou grupo hidroxila ou por transferência de elétrons. Também reage com o oxigênio molecular, gerando radical peroxila e iniciando uma sequência de reações de degradação que podem levar à completa mineralização do contaminante ou à formação de intermediários mais biodegradáveis (BOSSMANN et al., 1998).

Os radicais hidroxilas podem atacar anéis aromáticos em posições ocupadas por um grupo de halogênios, gerando fenóis substituídos. De acordo com Chiron et al. (2000) a eficiência dos POA depende basicamente de três parâmetros: produção e reatividade do radical gerado, capacidade de reação entre o substrato formado e o oxigênio molecular presente no meio.

Teixeira & Jardim (2004) apresentam as seguintes vantagens para os POA:

- Mineralizam o xenobiótico e não somente se transferem de fase;
- São utilizados na oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes;

- Podem ser usados em pré e pós tratamento em outros processos;
- Possuem elevado poder de oxidação a partir de uma cinética de reação alta;
- A partir de suficiente quantidade de oxidante, mineralizam o contaminante sem a formação de subprodutos;
- Apresentam a possibilidade de se desenvolver tratamento in situ.
- Não apresentam seletividade, oxidando a matéria orgânica presente. Destaca-se o caráter negativo da ausência de seletividade, com a oxidação da matéria orgânica: húmica, fúlvica e coloide e a possibilidade de se alterar os estados de oxidação dos metais (Cr (III) →VI). Reduz e até elimina a população de micro-organismos da área afetada.

Os POA que mais se destacam no processo de oxidação são: reagente de Fenton, permaganato de potássio, persulfato de potássio e fotocatálise heterogênea (TiO_2). Segundo Silva (2007), estudos recentes vêm apontando para a utilização de processos de tratamentos combinados, ou seja, a de se utilizar dois ou mais processos de tratamentos combinados.

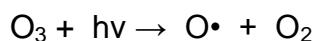
Com isso, reúnem-se as vantagens de se gerar intermediários menos tóxicos que podem ser, posteriormente, transformados por tratamentos biológicos. Higarashi (1999), fundamenta que aos POA podem-se combinar a algumas técnicas de

remediação clássica e que o resultado muitas vezes melhora a eficiência do tratamento de remoção do contaminante.

1.13.1. POA Envolvendo Ozônio (O_3)

O Ozônio possui, por características, agir como oxidante e por isso é utilizado no tratamento de efluentes industriais e águas potáveis, que além de remover, a partir de suas transformação, as moléculas xenobióticas, possui alto poder de desinfecção contra vírus, protozoários, bactérias,... (HIGARASHI, 1999).

O ozônio pode ser aplicado na fase líquida ou gasosa, dependendo das condições da área e pode também ser decomposto por via catalítica, produzindo o radical OH (CHOI et al., 1998). Quando se associa à radiação ultravioleta, o poder de oxidação do ozônio aumenta de forma considerável, em função da geração do oxidante radical hidroxila, conforme demonstrado por Legrini et al. (1993):



Quando há a combinação de peróxido de hidrogênio com o ozônio há um ganho de desempenho para a metodologia, pois há a geração de mais radicais ($\cdot OH$). Na tabela 3 abaixo, são demonstradas as vantagens e desvantagens do uso de ozônio na água e no solo (ANDREOZZI et al., 2003), Tabela 3.

Vantagens	Desvantagens
Alto potencial de oxidação	Alto Custo
Aplicável a grande variedade de compostos orgânicos	Alta instabilidade
Facilmente aplicável como oxidante líquido	Curto tempo de vida
Decompõem-se em O ₂ , podendo ser aproveitado na biodegradação aeróbia.	Dificuldade da transferência de massa de ozônio gasoso para a fase líquida.

Tabela 3 – Vantagens e desvantagens do uso do Ozônio.

Fonte: ANDREOZZI, et al. (2003).

1.13.2. POA Envolvendo H₂O₂ (Peróxido de Hidrogênio)

O H₂O₂ tem sido aplicado como oxidante para compostos orgânicos por se adequarem a várias aplicações e também para a prevenção e ocorrência de contaminações. O H₂O₂, sozinho, não se mostra um bom oxidante para a maioria das substâncias orgânicas, mas se torna um ótimo oxidante quando combinado com: H₂O₂ / UV (radiação ultra violeta); Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂); Foto - Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂ + UV).

De acordo com Rodriguez (2003), as combinações mais empregadas são as reações Fenton e Foto-Fenton. O peróxido de hidrogênio, quando não consumido na oxidação do poluente, decompõe-se facilmente.

1.13.3. POA Envolvendo Peróxido de Oxigênio (H₂O₂ / UV - Ultra Violeta)

O principal agente oxidante dos POA, que é o radical hidroxila (•OH), pode ser gerado com eficiência e certa facilidade a partir de sistemas que envolvam radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ / UV) quando comparado ao uso restrito do H₂O₂. Beltrán et al. (1997) afirma que este processo H₂O₂ / UV envolve a fotólise

de H_2O_2 , onde pela ruptura da ligação O-O pela luz ultravioleta dá-se a origem a dois radicais hidroxilas, dentre outras possíveis reações.

Segundo Silva (2007), em linhas gerais se admite que o sistema H_2O_2 / UV apresenta uma excelente potencialidade como tratamento terciário, promovendo a fragmentação de espécies recalcitrantes.

De acordo com Rodriguez (2003), na Tabela 4 são apresentadas as vantagens e desvantagens do uso do H_2O_2 .

Vantagens	Desvantagens
Custo baixo	Aquecimento
Aplicável a uma grande variedade de compostos orgânicos	pH de 3-5
Alto potencial para oxidação	Ineficiência em ambiente alcalino
Cinética acelerada	Potencial para ser reativo e explosivo

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do uso do Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

Fonte: Rodriguez, 2003.

1.13.4. POA Envolvendo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$)

No ano de 1894, H.J.H. Fenton relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico. Em 1934, após 40 anos, o mecanismo da decomposição do peróxido catalisada pelo ferro foi postulado por Haber-Weiss, conforme equações descritas:



O Reagente de Fenton é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de Ferro (Fe^{3+} ou Fe^{2+} em meio ácido, onde se geram radicais hidroxilas com grande poder oxidante de contaminantes tóxicos (WATTS et al., 2002). As aplicações das reações fenton tem sido alvo de estudos recentes na literatura

como sendo uma alternativa extremamente interessante e eficiente na remediação por oxidação dos hidrocarbonetos contidos nos solos e aquíferos (Watts et al. 2000).

De acordo com Silva (2007) a taxa de remoção inicial do poluente orgânico pelo reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é muito mais lenta que para o reagente $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ devido à baixa reatividade do íon Fe^{3+} com o peróxido. Silva (2007) afirma:

O radical hidroxila é gerado por uma cadeia de mecanismos e reage de maneira rápida e não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos pela retirada de hidrogênio ou adição a ligação insaturada $\text{C}=\text{C}$. No ataque, as ligações C-H por radicais hidroxila, a ordem de seletividade é carbono terciário > carbono secundário > carbono primário, porém a reatividade pode aumentar com grupos doadores de elétrons (-OH, -OR, amidas). Assim como pode diminuir com a presença de grupos eletronegativos (ácido acético, acetona, halo alcoóis).

Para o sucesso das reações de Fenton devem ser estudados os seguintes parâmetros: concentração de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e férricos e o pH do sistema. A concentração de peróxido e de íons ferro vai variar em função do tipo e concentração do contaminante.

Na Tabela 5, observa-se as vantagens e desvantagens do uso do Reagente de Fenton (SILVA, 2007):

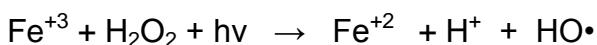
Vantagens	Desvantagens
Baixo custo	Ajuste do pH 3-5
Simplicidade na produção dos radicais hidroxilas	Ineficiente em ambiente alcalino
Reagentes de fácil aquisição	Pode ser explosivo
Produtos da reação não agridem o meio ambiente ($H_2O + CO_2$)	Há liberação de calor oriundo da reação que é exotérmica.
Aplicável a uma grande variedade de compostos orgânicos	Quando o contaminante se encontra sorvido no solo há necessidade de grande concentração do reagente.
Alto potencial de oxidação	-----
Cinética rápida	-----
Possibilidade do uso dos óxidos de ferro da matriz, em meio sólido.	-----

Tabela 5 – Vantagens e desvantagens do uso do Reagente de Fenton.

Fonte: SILVA, 2007.

1.13.5. POA Envolvendo Foto Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+} + UV$)

Denomina-se de reação Foto-Fenton o processo onde se utiliza os reagentes de fenton combinados com a radiação UV (ultravioleta) ou fonte natural de luz solar. Este processo é capaz de aumentar a eficiência na degradação de compostos orgânicos, devido à contínua regeneração do ferro (II) via foto-redução do ferro (III).



De acordo com Chen et. al.(2001), os comprimentos de onda mais importantes nas reações Foto-fenton ficam entre 300 e 400 nm. A possibilidade de se utilizar a luz solar como fonte de radiação favorece um processo simples de operação o que reduz consideravelmente o custo.

A vantagem operacional e ambiental da reação Foto-Fenton se deve a de se não introduzir novos poluentes durante o processamento, já que a quantidade de sal de ferro é ínfima.

Para Silva (2007), no caso de descontaminação de solo, deve-se verificar se ele não apresenta naturalmente altos teores de ferro, de modo que este ferro seja a fonte

geradora para a reação de Fenton. O fato de não haver necessidade de ajuste do pH no processo Fenton, mostra-se como uma vantagem.

1.14. Uso dos POA combinado à Remediação Natural sobre a Sorção e a Qualidade do Solo

Segundo Silva (2007), moléculas orgânicas altamente hidrofóbicas, a exemplo dos hidrocarbonetos de petróleo, podem ser sorvidas em ácidos húmicos e fúlvicos, polissacarídeos e uma variedade de moléculas presentes no solo.

Há vários fatores que influem na sorção de substâncias orgânicas dispostas nos solos, pois os contaminantes de mesma natureza tem grande afinidade pela matéria orgânica, de modo que a sorção geralmente aumenta na medida em que aumenta o conteúdo de matéria orgânica do solo (GABORIAU, 2001).

Dois fatores, que parecem influir decisivamente na capacidade de sorção de compostos orgânicos pelo solo, são a quantidade de fração argila que o solo contém e a idade da contaminação. Os solos contaminados por muito tempo apresentam dificuldades de serem descontaminados devido à baixa difusão por partes dos contaminantes pela matéria orgânica que proporciona a “prisão” do contaminante nos pequenos poros do mesmo (ENNELL et al., 2005).

Quando acontece um vazamento de uma substância no solo, este interage com a matéria orgânica presente no mesmo. Essa interação pode ocorrer por meio de: forças atrativas de Van der Waals; transferência de cargas que podem ser ligações “pi” ou ligações de hidrogênio (interações íon-dipolo ou dipolo-dipolo); forças eletrostáticas; forças hidrofóbicas; etc.

As interações das substâncias húmicas com compostos de hidrocarbonetos aromáticos relacionam-se com efeito de adsorção e efeitos solubilizantes, hidrólises, processos microbiológicos e fotossensibilizantes. De acordo com Toscano (1999) o material húmico promove a solubilização de compostos orgânicos, o qual pode desempenhar importante função na mobilidade, dispersão e transporte desses produtos.

Conforme a substância/produto, suas interações e respectivas viscosidades uma boa parte do material fica adsorvida no solo (matéria orgânica), especialmente, a fração hidrofóbica. Esse compostos dessorvem vagarosamente e atingem o lençol freático, promovendo ao longo do tempo níveis consideráveis de contaminação (Ronbinson et al., 1990 apud SILVA, 2007, p. 15).

Os processos oxidativos conseguem produzir compostos orgânicos oxigenados e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, os quais são mais biodegradáveis (MARCO, et al., 1977). No caso dos HPA que dificultam a biodegradação, este problema pode ser inibido aplicando-se inicialmente a pré-oxidação (reagente de Fenton ou ozônio), tornando os HPA numa forma mais biodegradável e facilmente degradados por microrganismos (GOI et al., 2006).

Ao se efetuar a remediação de solos, faz-se mister observar a qualidade do solo a fim de se identificar o tratamento e destinação adequada. Os reagentes utilizados nos POA são afetados diretamente pelas características do solo contaminado como a granulometria, o teor de matéria orgânica e o teor e a natureza dos minerais de argila contidos no solo.

O maior percentual de argila e silte, em um solo, relacionam-se com as características intrínsecas de solos muito permeáveis. Já o teor de matéria orgânica

relaciona-se com a quantidade necessária de reagente e no número de ciclos necessários para proporcionar a descontaminação do solo. A qualidade do solo pode ser analisada observando-se suas propriedades químicas, físicas e biológicas (Tabela 6) no pós tratamento aos processos oxidativos.

Propriedades Físicas	Propriedades Biológicas	Propriedades Químicas
Textura do solo	Percentual de recobrimento do solo	pH
Condutividade hidráulica	Peso seco	Condutividade elétrica
Densidade (partículas do solo)	Raízes distribuídas no perfil	Capacidade de troca iônica
Umidade	População	Matéria orgânica
Estrutura do Solo	Biomassa microbiana	Macro e micro nutrientes no solo
Perda de Solo por erosão	Caracterização da mesofauna	

Tabela 6 – Indicadores de qualidade do Solo.

Fonte: DORAN et al. (1996).

De acordo com Francaviglia et. al. (2004) a acidificação do solo afeta diretamente a comunidade biológica pela degradação da matéria orgânica, o que reduz sensivelmente a sua fertilidade e a liberação dos nutrientes para as plantas. Quando há a incerteza se uma área está ou não contaminada, algumas estratégias podem ser adotadas para que haja esta confirmação.

Primeiramente há de identificar se a área está contaminada e qual o tipo de contaminação (produto/resíduo) e a avaliação potencial/real do risco à saúde segurança e bem estar das pessoas e possíveis impactos ambientais. Estando contaminada, passa-se a escolher a melhor técnica de remediação e a mais adequada para o tipo de solo e respectivo contaminante.

Finalizado o tratamento, há de se realizar monitoramento e periódicas reavaliações da área e a reutilização, disposição final e devolução do solo tratado ao meio de origem, com qualidade semelhante ao solo natural de mesma área.

Lopez et al. (2009), em seus experimentos utilizando peróxidos de cálcio como fonte de oxigênio para estimular a bioaumentação microbólica e, com isso, promover a

biodegradação de hidrocarbonetos derivados de petróleo presentes no solo fase, o uso deste peróxido produz um aumento do pH do solo como consequência da reação alcalina do cálcio no meio.

A elevação do pH do solo passou de 7,04 para 9,5, todavia a capacidade tampão do solo, associado com a geração de ácidos orgânicos derivados da degradação dos hidrocarbonetos, neutralizaram esses valores num intervalo curto de tempo, mantendo o pH do solo num valor médio de 8,00.

ALLEBRANDT (2009), afirma que o peróxido de magnésio é bastante utilizado como liberador de oxigênio. Corrobora, com esta informação, o fato de que os mesmos sejam pouco solúveis na água, o que faz com que liberam oxigênio por um longo período de tempo.

Ainda, segundo Lopez (2009), o oxigênio liberado, juntamente com os nutrientes contidos no substrato ou adicionados em separado, promovem o bio-aumento dos micro-organismos presentes na área contaminada, conduzindo a um aumento da taxa de biorremediação dos poluentes.

No gerenciamento de áreas contaminadas há de levar em conta os aspectos legais, as formas de identificação, contenção e remediação de áreas contaminadas. Não obstante, há de se ter atenção aos instrumentos para investigação confirmatória do local, bem como os métodos de rastreamento, reconhecimento, varredura que têm como função confirmar ou não a suspeita de contaminação numa determinada área de interesse, através de técnicas e métodos que economizem tempo e investimentos (CETESB, 2011).

Na tabela 7 são demonstradas algumas técnicas apropriadas de remediação em função do contaminante.

CONTAMINANTE	TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO EM FUNÇÃO DO CONTAMINANTE			
	Processos Térmicos	Processos Químicos	Processos Biológicos	Lixiviação e lavagem do Solo
Metais pesados	NAD	A	ADR	A
Cianuretos	DCC	A	NAD	A
HPA	A	A	A	A
Hidrocarbonetos halogenados	A	A	ADR	A
BTEX	A	A	ADR	A
Hidrocarbonetos alifáticos	A	ADR	DCC	A

Tabela 7 - Técnicas de Remediação adequadas em Função do Contaminante.

Fonte: Adaptado de CETESB (2011).

Legenda: - NAD – não adequado; ADR – adequado com restrições; A – normalmente apropriado; DCC – decisão caso a caso;

1.15. O Peróxido de Magnésio

O peróxido de magnésio (MgO_2) é um pó branco ou amarelo-claro, inodoro e insípido. Dissolve-se pouco na água e no ácido. É um tipo de peróxido estável que quase não se decompõe em temperatura ambiente. De acordo com a FISPQ (<http://www.chem-world.com/>) do produto, quando há aumento na temperatura ele começa a se decompor lentamente por longo tempo para libertar oxigênio na água e no ar úmido.

A taxa de liberação muda com o ambiente, com a temperatura e com o pH do solo. É uma espécie de peróxido inorgânico e benigno ao meio ambiente. Comparado com outros peróxidos: peróxido de cálcio e bicarbonato de sódio, apresenta um período mais longo de liberação de oxigênio, menor oscilação de pH e maior quantidade de liberação por unidade de superfície. Algumas aplicações são apontadas:

- Tratamento de água subterrânea e o melhoramento da terra para as plantas;
- Em plantações, servindo para oferecer oxigénio à raiz das plantas;
- Uso como fertilizante oxigenado e biossintético;
- Cultivo de produto aquático como medicamento na libertação de oxigénio com a finalidade de aumentar a capacidade de oxigenação da água, ajuste de pH, melhoria da qualidade de água e eliminar vetores de doenças.

2. OBJETIVOS

Este trabalho objetivou buscar formas adequadas para a remediação dos solos contaminados por óleo mineral isolante. Para tanto foram realizados estudos sobre a extensão de contaminação passando pela caracterização dos solos contaminados na região do Triângulo Mineiro. Logo após avaliou-se a aplicação da solução de peróxido de magnésio em estudo de bancada.

3. METODOLOGIA E MATERIAS UTILIZADOS

3.1. Definição do Parâmetro Químico de Controle

O parâmetro químico quantificador do processo de degradação do óleo mineral no solo foi definido como “óleos e graxas”. A técnica é relativamente simples de ser executada e se mostrou adequada como controle de degradação dos contaminantes

no solo. A extração foi feita pelo método de Soxhlet. Amostras úmidas do material foram secas a temperatura ambiente, e pesada em balança analítica marca Scientech, modelo SA210, precisão 0,0001g.

Foi utilizado o solvente n-hexano previamente purificado para a extração do material oleoso presente nas amostras. O material oleoso extraído foi mantido sobre a manta de aquecimento. O tempo de extração foi de 6 horas. O balão foi seco em estufa a uma temperatura de 105°C. Em seguida o balão foi colocado em um dessecador, sendo realizadas pesagens até se obter peso constante.

O mesmo procedimento foi feito para uma amostra de solo sem indícios de contaminação por material oleoso (branco). Ambos os procedimentos foram realizados em duplicatas, sendo os valores apresentados médias dos obtidos em cada procedimento.

3.2. Classificação do Material de Estudo Segundo a NBR 10.004/2004

A classificação do tipo de resíduo em estudo foi realizada utilizando as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR-10.004, NBR-10.005, NBR-10.006 e NBR-10.007 de 2004 (ABNT-2004). Para o resíduo bruto procedeu-se a estudos utilizando a metodologia a seguir descrita. Pesou-se uma pequena quantidade do resíduo que foi reduzido o tamanho das partículas a 9 mm de diâmetro, utilizando-se e uma peneira com esta granulometria.

Foram inicialmente realizados os testes para verificação da quantidade de material oleoso na amostra bruta (Tabela 8). Em uma amostra do resíduo bruto procedeu-se a análises cromatográficas utilizando o método 8270 da EPA SW 846 para a verificação de parâmetros orgânicos e agrotóxicos tendo como referência para

comparação a Resolução CONAMA número 420 de 2009 (Tabela 9). Os resultados refletem o grau de contaminação do material de estudo.

Os procedimentos para lixiviação foram assim realizados. Os testes de lixiviação foram executados conforme descrição da NBR-10.005. Utilizou-se uma solução de extração preparada por adição de 5,7 mL de ácido acético glacial, água deionizada e 64,3 mL de NaOH 1,0 mg/L, para cada litro de solução, definida após a realização de testes iniciais.

O extrato lixiviado foi obtido da seguinte forma: Pesou-se 100g da amostra do resíduo que foram transferidos para um frasco de lixiviação de material inerte. Utilizou-se 2L da solução de extração e fechou-se o frasco utilizando fita de PTFE para evitar vazamento. Manteve-se sob agitação constante por 20 horas à temperatura ambiente com uma rotação de 30 rpm no agitador rotatório. Após este período filtrou-se a amostra utilizando aparelho de filtração a vácuo com papel de filtro. O filtrado obtido é denominado de extrato lixiviado, que apresentou um pH igual a 4,50. No extrato lixiviado foram realizadas as análises do parâmetro óleos e graxas (Tabela 8) e dos parâmetros referentes à Resolução CONAMA número 420 de 2009(Tabela 9).

AMOSTRA	PARÂMETRO “ÓLEOS E GRAXAS” (%)
Resíduo Bruto	3,04
Branco	não disponível
Extrato lixiviado	0,15
Extrato solubilizado	0,03

Tabela 8 – Valores do parâmetro “óleos e graxas”.

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Os procedimentos para a solubilização foram assim realizados. O extrato solubilizado foi obtido secando-se o material a uma temperatura de 42°C em estufa com ar forçado, e em seguida pesando-se uma amostra representativa de 250g e colocada-a em um bêquer de 1500 mL. Adicionou-se 1 L de água, deionizada e isenta de orgânicos e agitou-se a amostra por 5 minutos em baixa velocidade em um agitador. O bêquer foi coberto com filme PVC e deixou este em repouso por 7 dias, a temperatura de 25°C. Após este tempo, filtrou-se a solução em aparelho de filtração a vácuo.

Esse extrato obtido foi denominado de extrato solubilizado, que apresentou um pH igual a 5,35. No extrato solubilizado foram realizadas as análises do parâmetro óleos e graxas (Tabela 8), e dos parâmetros referentes à Resolução CONAMA número 420 de 2009(Tabela 9). Todos os procedimentos foram realizados em duplicada sendo os resultados expressos médias dos mesmos.

VALORES ORIENTADORES DA CETESB PARA SOLOS				AMOSTRA DE SOLO BRUTA (mg/kg)	EXTRATO LIXIVIADO (µg/L)	EXTRATO SOLUBILIZADO (µg/L)
POLUENTES	VMP ⁽¹⁾ (mg/kg)	VMP ⁽²⁾ (mg/kg)	VMP ⁽³⁾ (mg/kg)			
Benzeno	na ⁽⁴⁾	0.03	0,06	ND ⁽⁵⁾	ND	ND
Estireno	na	0.2	15	ND	ND	ND
Etilbenzeno	na	6.2	35	<0,06	ND	ND
Tolueno	na	0.14	30	<0,06	ND	ND
Xilenos	na	0.13	25	0.17	ND	ND
Antraceno	na	0,039	-	621.91	ND	ND

Benzo(a)antraceno	na	0,025	9	ND	ND	ND
Benzo(k)fluoranteno	na	0,38	-	40,25	ND	ND
Benzo(g,h,i)períleno	na	0,57	-	ND	ND	ND
Benzo(a)pireno	na	0,052	0,4	ND	ND	ND
Criseno	na	8,1	-	ND	ND	ND
Dibenzo(a,h)antraceno	na	0,08	0,15	ND	ND	ND
Fenantreno	na	3,3	15	158,74	ND	ND
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	na	0,031	2	ND	ND	ND
Naftaleno	na	0,12	30	ND	ND	ND
Monoclorobenzeno	na	0,41	40	ND	ND	ND
1,2-Diclorobenzeno	na	0,73	150	ND	ND	ND
1,3-Diclorobenzeno	na	0,39	-	ND	ND	ND
1,4-Diclorobenzeno	na	0,39	50	ND	ND	ND
1,2,3-Triclorobenzeno	na	0,01	5	ND	ND	ND
1,2,4-Triclorobenzeno	na	0,011	7	ND	ND	ND
1,3,5-Triclorobenzeno	na	0,5	-	ND	ND	ND
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	na	0,16	-	ND	ND	ND
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	na	0,0065	-	ND	ND	ND
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	na	0,01	-	ND	ND	ND
Hexaclorobenzeno	na	0,003	0,005	ND	ND	ND
1,1-Dicloroetano	na	-	8,5	ND	ND	ND
1,2-Dicloroetano	na	0,075	0,15	ND	ND	ND
1,1,1-Tricloroetano	na	-	11	ND	ND	ND
Cloreto de vinila	na	0,003	0,005	ND	ND	ND
1,1-Dicloroeteno	na	-	5	ND	ND	ND
1,2-Dicloroeteno - cis	na	-	1,5	ND	ND	ND
1,2-Dicloroeteno - trans	na	-	4	ND	ND	ND
Tricloroeteno - TCE	na	0,0078	7	ND	ND	ND
Tetracloroeteno-PCE	na	0,054	4	ND	ND	ND
Diclorometano	na	0,018	4,5	ND	ND	ND
Clorofórmio	na	1,75	3,5	ND	ND	ND
Tetracloreto de carbono	na	0,17	0,5	ND	ND	ND
2-Clorofenol	na	0,055	0,5	ND	ND	ND
2,4-Diclorofenol	na	0,031	1,5	ND	ND	ND
3,4-Diclorofenol	na	0,051	1	ND	ND	ND
2,4,5-Triclorofenol	na	0,11	-	ND	ND	ND
2,4,6-Triclorofenol	na	1,5	3	ND	ND	ND
2,3,4,5-Tetraclorofenol	na	0,092	7	ND	ND	ND
2,3,4,6-Tetraclorofenol	na	0,011	1	ND	ND	ND
Pentaclorofenol (PCP)	na	0,16	0,35	ND	ND	ND
Cresois	na	0,16	6	ND	ND	ND
Fenol	na	0,20	5	ND	ND	ND
Dietilexil ftalato (DEHP)	na	0,6	1,2	ND	ND	ND
Dimetil ftalato	na	0,25	0,5	ND	ND	ND
Di-n-butil ftalato	na	0,7	-	ND	ND	ND
Aldrin	na	0,0015	0,003	ND	ND	ND
Dieldrin	na	0,043	0,2	ND	ND	ND
Endrin	na	0,001	0,4	ND	ND	ND
DDT	na	0,010	0,55	ND	ND	ND
DDD	na	0,013	0,8	ND	ND	ND
DDE	na	0,021	0,3	ND	ND	ND
HCH beta	na	0,011	0,03	ND	ND	ND
HCH - gama (Lindano)	na	0,001	0,02	ND	ND	ND
PCBs Total ⁽⁶⁾	na	0,0003	0,01	ND	ND	ND

VMP = Valor máximo permitido. ⁽¹⁾Referência de Qualidade. ⁽²⁾Prevenção. ⁽³⁾Intervenção Agrícola Imediata (mg/kg). ⁽⁴⁾na – não se aplica para substâncias orgânicas. ⁽⁵⁾ND – não detectado. ⁽⁶⁾PCBs Total – substância banida pela Convenção de Estocolmo, ratificada pelo Decreto Legislativo 204 de 07/05/2004, sem permissão de novos aportes ao solo.

Tabela 9 - Valores orientadores recomendados para qualidade de solos e obtidos nas análises das amostras.

Fonte: Resolução CONAMA 420/2009.

3.3. Processo Oxidativo Utilizando o Peróxido de Magnésio ($Mg O_2$)

O experimento realizado para a mineralização dos resíduos oleosos foi conduzido por meio dos processos oxidativos avançados. Ele foi realizado no Laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) a partir do dia 19/03/2012, 08:30 h, conforme Figura 20.



Figura 20: Observação e pesagem dos resíduos oleosos para o preenchimento das colunas de vidro, 2012.
Fonte: próprio autor.

Foram adquiridas 8 (oito) colunas de vidros para a realização do experimento, sendo utilizados o Peróxido de Magnésio (MgO_2) como reagente (Figura 21).

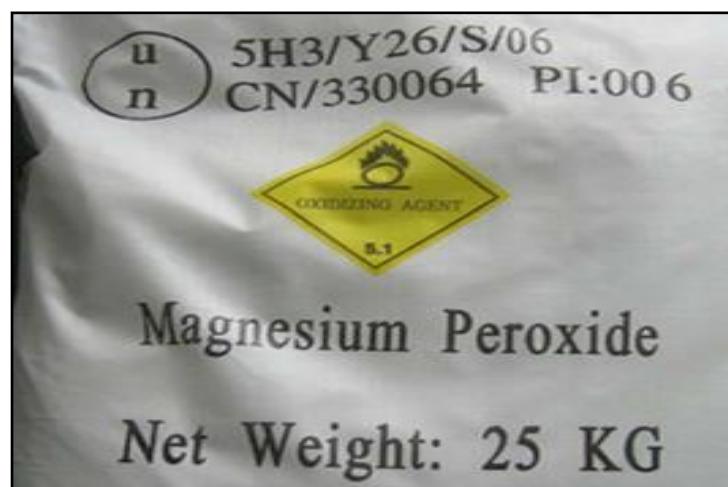


Figura 21 – Peróxido de Magnésio (MgO_2) utilizado no experimento.
Fonte: <http://www.chem-world.com> (2009).

4. EXPERIMENTOS E RESULTADOS OBTIDOS COM O USO DO PERÓXIDO DE MAGNÉSIO SOBRE OS RESÍDUOS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE

4.1. Tratamento de Resíduos de Óleo Mineral Isolante com Peróxido de Magnésio

O processo oxidativo avançado foi realizado a partir da coleta dos solos contaminados. Estes solos têm sua origem no vazamento de equipamentos portadores de óleo mineral isolante, sejam por furto ou falha operativa no sistema de potência.

As etapas de montagem do experimento foram retratadas a partir de um planejamento prévio de quantidade de resíduos e a quantidade de peróxido a ser adicionada. Foram montadas 10 colunas de vidro com as seguintes composições, conforme Tabela 10.

Colunas	Peso Seco (gramas)	Peso Total (gramas)	Conteúdo Coluna
01	1.360,00	5.100,00	50 % resíduos solo com óleo + 50% de composto (húmus); + solução de 20% peróxido Mg.
02	1.350,00	4.250,00	30 % resíduos solo com óleo + 70% composto (húmus); + solução de 20% peróxido Mg
03	1.310,00	3.170,00	50 % resíduos serragem com óleo + 50% composto (húmus); + solução de 20% peróxido Mg
04	1.310,00	5.750,00	100 % resíduos solo com óleo; + solução de 20% peróxido Mg
05	1.300,00	5.850,00	100 % resíduos solo com óleo; + solução de 10% peróxido Mg
06	1.310,00	5.950,00	100 % resíduos solo com óleo; + solução de 5% peróxido Mg
07	1.350,00	2.650,00	100 % resíduos serragem com óleo; + solução de 5% peróxido Mg
08	1.310,00	5.500,00	70 % resíduo solo com óleo + 30% composto (húmus); + solução de 5% peróxido Mg.
09	100,00	1.000,00	Branco da amostra – resíduo serragem
10	100,00	1.000,00	Branco da amostra – resíduo terra

Tabela 10 – Peso das colunas de vidro e peso total das colunas com os respectivos percentuais de amostras de solo, serragem, húmus e de solução de peróxido de magnésio.

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Aos resíduos oleosos foram acrescentados húmus e material semi-compostado, em diferentes percentuais, os quais foram revolvidos em caixa de madeira, conforme Figura 22.



Figura 22: Revolvimento, adição de húmus e mistura dos resíduos de óleo em caixa de madeira, 2012.
Fonte: próprio autor.

As colunas de vidro foram pesadas antes e após a introdução dos resíduos de óleo, que foram homogeneizados, consoante Figura 23.



Figura 23: Pesagem e preparação das colunas para receber os resíduos de óleo mineral isolante, 2012.
Fonte: próprio autor.

O revolvimento dos resíduos teve como objetivo homogeneizar a amostra, a qual posteriormente foi introduzida nas colunas de vidro para a realização do experimento. Após a realização da homogeneização dos resíduos, as colunas foram preenchidas com os resíduos, conforme Figura 24.



Figura 24: Preenchimento das colunas com resíduo oleoso em diferentes proporções na mistura com húmus e composto orgânico, 2012.
Fonte: próprio autor.

Dentro de cada coluna foi inserido um tubo de PVC, o qual havia sido perfurado anteriormente com a finalidade de conduzir a solução de peróxido de magnésio a toda a massa de resíduos. Referido tubo ficou localizado distante do fundo da coluna aproximadamente 10 cm para evitar um maior acúmulo de solução de peróxido no local, Figura 25.



Figura 25: Tubos de vidro preenchidos com os resíduos homogeneizados, nos quais foram introduzidos o tubo de PVC, 2012.
Fonte: próprio autor.

Em cada uma das colunas – 01 a 08 – foram aplicadas doses únicas de peróxido de magnésio, na quantidade de 0,5 litros de solução em cada coluna, variando a concentração (Figuras: 26, 27 e 28), conforme demonstrado na Tabela 10.



Figura 26: Solução de peróxido de magnésio preparada para introdução à massa de resíduos presentes na coluna, 2012.
Fonte: próprio autor.



Figura 27: Solução de peróxido de magnésio na concentração de 5%, sendo acrescida à massa dos resíduos na coluna 06, 2012.
Fonte: próprio autor.



Figura 28: Solução de peróxido de magnésio na concentração de 5%, sendo acrescida à massa dos resíduos na coluna 07, 2012.
Fonte: próprio autor.

4.2. Resultados Obtidos com a Oxidação dos Resíduos de Óleo Mineral Isolante pelo Uso do Peróxido de Magnésio

Como a adição de massa de peróxido de magnésio no composto foi realizada em uma única etapa, no início do experimento, e em igual quantidade nas colunas do experimento, a mesma não foi levada em consideração para o cálculo final da massa de cada coluna do experimento.

Como observado anteriormente em outros experimentos a variação da temperatura influencia e demonstra o grau de oxidação na massa dos resíduos. Quanto maior a temperatura na massa de resíduos, maior a influência na multiplicação dos microorganismos e auxílio à degradação dos resíduos de óleo, conforme medições realizadas três (3) dias após o início dos experimentos descritos na Tabela 11 e Figura 29.

Coluna	Temperatura	Data	Hora
C1	22°C	22/03/12	09:00
C2	25°C	22/03/12	09:05
C3	24°C	22/03/12	09:10
C4	24°C	22/03/12	09:15
C5	26°C	22/03/12	09:20
C6	25°C	22/03/12	09:25
C7	23°C	22/03/12	09:30
C8	25°C	22/03/12	09:35

Tabela 11 – Temperaturas medidas nas colunas dos experimentos no dia 22/03/12, no 5º dia de experimento (2012).

Fonte: elaborada pelo autor.



Figura 29 – Termômetro sendo introduzido nas colunas para a realização das medições de temperatura, 2012.

Fonte: próprio autor.

Como nas colunas do experimento houve a introdução do peróxido de magnésio, avistou-se uma liberação gradativa de oxigênio nas mesmas. Liberação essa, que potencializa a degradação no óleo presente nas amostras.

Avaliando o comportamento dos resíduos presentes nas colunas, pós-introdução do peróxido de magnésio, observou-se que foram formados, na massa do composto pela liberação de oxigênio, alguns caminhos devido ao desprendimento de gás (Figura 30).



Figura 30: Presença de canais e colonização de fungos nos resíduos presentes nas amostras contidas nas colunas de vidro, 2012.
Fonte: próprio autor.

A partir do segundo para o terceiro mês de experimento, observou-se em quase todas as colunas, a formação e presença de efluentes de água e óleo, conforme Figura 31.



Figura 31 – Geração e presença de efluente de água e óleo gerados na oxidação do óleo mineral isolante pelo processo oxidativo com peróxido de magnésio, 2012.

Fonte: próprio autor.

Para que não houvesse alteração nos resultados obtidos o efluente de água e óleo, gerado em cada coluna, foi novamente introduzido em seu respectivo local de origem, conforme Figura 32. Cada coluna apresentou uma coloração específica para os efluentes, ora mais clara, ora mais escura, conforme Figuras: 32, 33 e 34.



Figura 32: Coloração mais clara do efluente de água e óleo gerado a partir dos resíduos da coluna 01, (2012).

Fonte: próprio autor.



Figura 33: Coloração mais escura do efluente de água e óleo gerado a partir dos resíduos da coluna 07, (2012).

Fonte: próprio autor.



Figura 34: Coloração mais clara do efluente de água e óleo gerado a partir dos resíduos da coluna 08, (2012).

Fonte: próprio autor.

Nesses mesmos canais formados pela liberação de oxigênio e introdução da solução, foram identificadas presenças de fungos filamentosos que ali estavam se estabelecendo, conforme Figuras: 35 e 36.



Figura 35: Formação de canais nas colunas de vidro, devido à liberação de oxigênio, com início de formação de fungos, 2012.
Fonte: próprio autor.



Figura 36: Formação de canais nas colunas de vidro, devido a liberação de oxigênio, com início de formação de fungos, 2012.
Fonte: próprio autor.

Com frequência quase que mensal, foi realizada análises do percentual de óleo presentes em cada coluna, antes e posterior à aplicação do peróxido de magnésio para saber a evolução do experimento e degradação/mineralização do óleo. Com seis (6) meses de oxidação, sem revolvimento dos resíduos, observou-se um

declínio acentuado em todas as oito (8) colunas no percentual de óleo com e sem a introdução do húmus, conforme Gráfico 1 e Tabela 12.

Colunas	Resultados Obtidos
Coluna 1	Redução de 18,92% para 0,07%, ou seja, redução da ordem de 99,63% na quantidade de óleo presente na amostra.
Coluna 2	Redução de 13,48% para 0,02%, ou seja, redução da ordem de 99,85% na quantidade de óleo presente na amostra.
Coluna 3	Redução de 12,10% para 0,05%, ou seja, redução da ordem de 99,59% na quantidade de óleo presente na amostra.
Coluna 4	Redução de 24,11% para 0,09%, ou seja, redução da ordem de 99,63% na quantidade de óleo presente na amostra.
Coluna 5	Redução de 16,36% para 0,11%, ou seja, redução da ordem de 99,33% na quantidade de óleo presente na amostra.
<u>Coluna 6</u>	Redução de 21,70% para 0,08%, ou seja, redução da ordem de 99,63% na quantidade de óleo presente na amostra.
<u>Coluna 7</u>	Redução de 25,10% para 0,069%, ou seja, redução da ordem de 99,73% na quantidade de óleo presente na amostra.
<u>Coluna 8</u>	Redução de 20,17% para 0,09%, ou seja, redução da ordem de 99,55% na quantidade de óleo presente na amostra.

Tabela 12 – Resultados obtidos com a degradação do óleo mineral isolante com a oxidação por peróxido de magnésio.

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

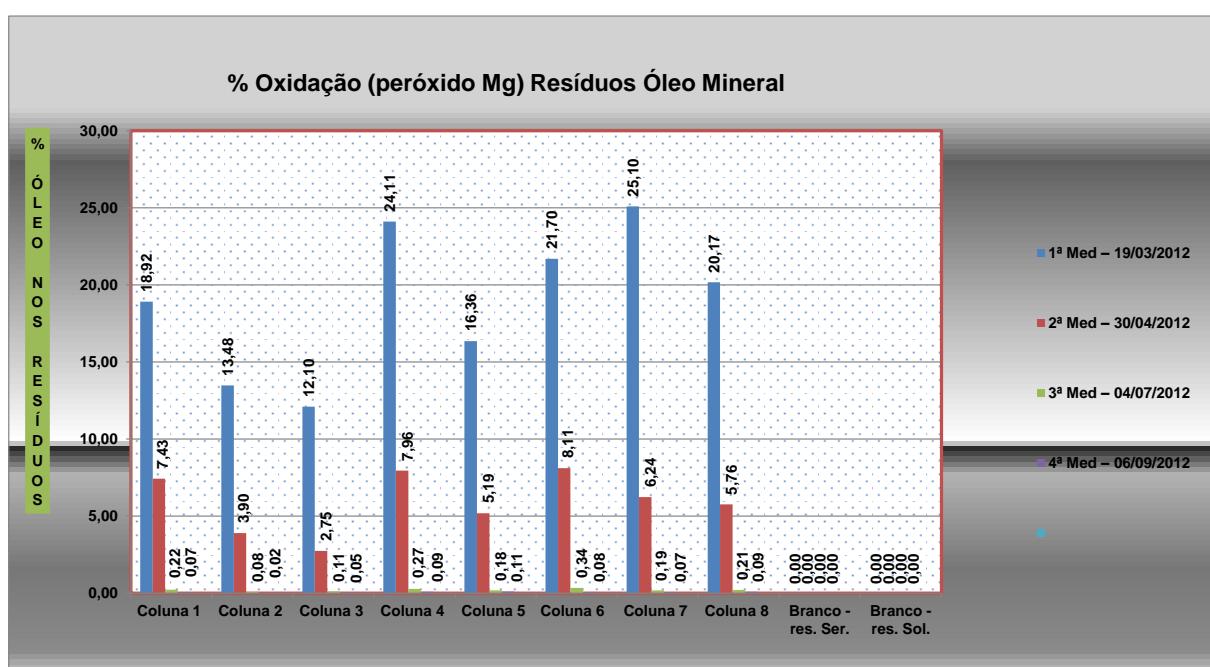


Gráfico 1 – Resultados obtidos com a degradação do óleo mineral isolante com a oxidação por peróxido de magnésio.

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

5. EXPERIMENTOS E RESULTADOS OBTIDOS SOBRE A CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SOLO

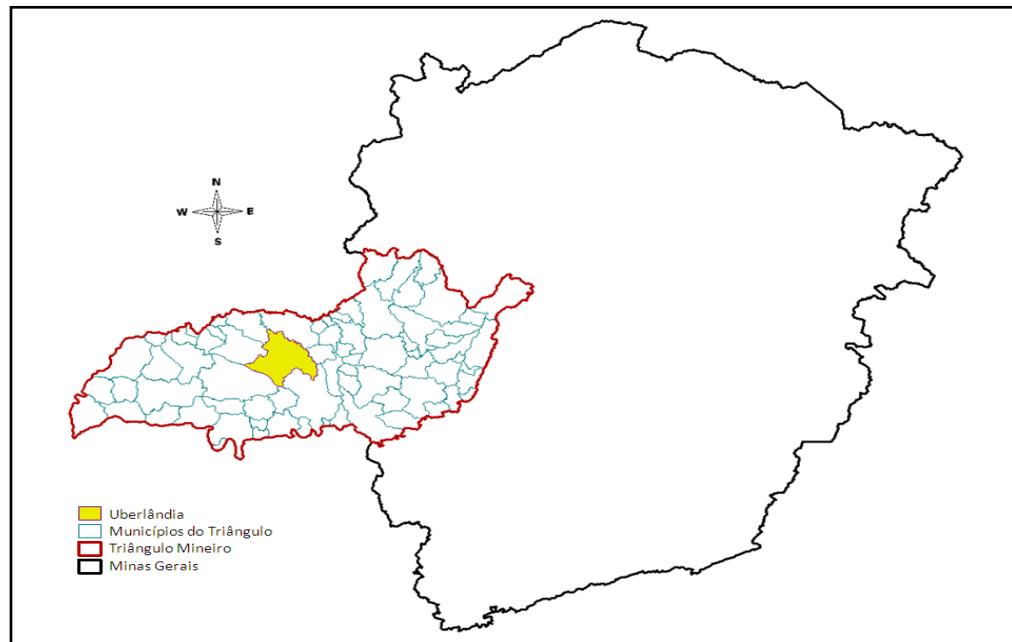
5.1 Características Gerais da Área de Ocorrência de Contaminação de Óleo

Amostras de solo foram coletadas em locais distintos na região do Triângulo Mineiro e também no município de Uberlândia. A caracterização do solo envolveu análises: físicas, químicas e biológicas. Os experimentos com o solo foram realizados no laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia.

5.1.1 – Descrição da Área

A descrição da área é baseada em relatórios fornecidos pela empresa terceirizada que tem contrato específico com a CEMIG.

As amostras de solo foram coletadas em locais distintos na região do triângulo mineiro e também no município de Uberlândia (Mapa 1), tendo sua origem a partir de vazamentos acidentais ou de sinistro de equipamentos portadores de óleo mineral isolante (Figura 37).



Mapa 1: Mapa da localização da região do Triângulo Mineiro no contexto do estado de Minas Gerais.

Fonte: elaborado pelo próprio autor.



Figura 37 – Local onde houve vazamento de óleo mineral isolante oriundo de transformador sinistrado na região rural de Santa Vitória, 2008.

Fonte: próprio autor.

5.2. Análise Física do Solo

A composição gravimétrica do solo traduz no percentual de cada componente em relação ao peso total da amostra do resíduo analisada. Os componentes mais utilizados na determinação da composição gravimétrica dos solos são: areia, argila e silte. Resultados obtidos em ensaio de granulometria com sedimentação, realizado no laboratório de geotecnia da UFU, mostraram a seguinte composição granulométrica do solo composto empregado no experimento: 23,5% de argila; 8,5% de silte; 68,0% de areia (Tabelas: 13 e 14).

Esse resultado evidencia alguma capacidade de retenção do óleo mineral isolante, em função da presença do teor de argila presente.

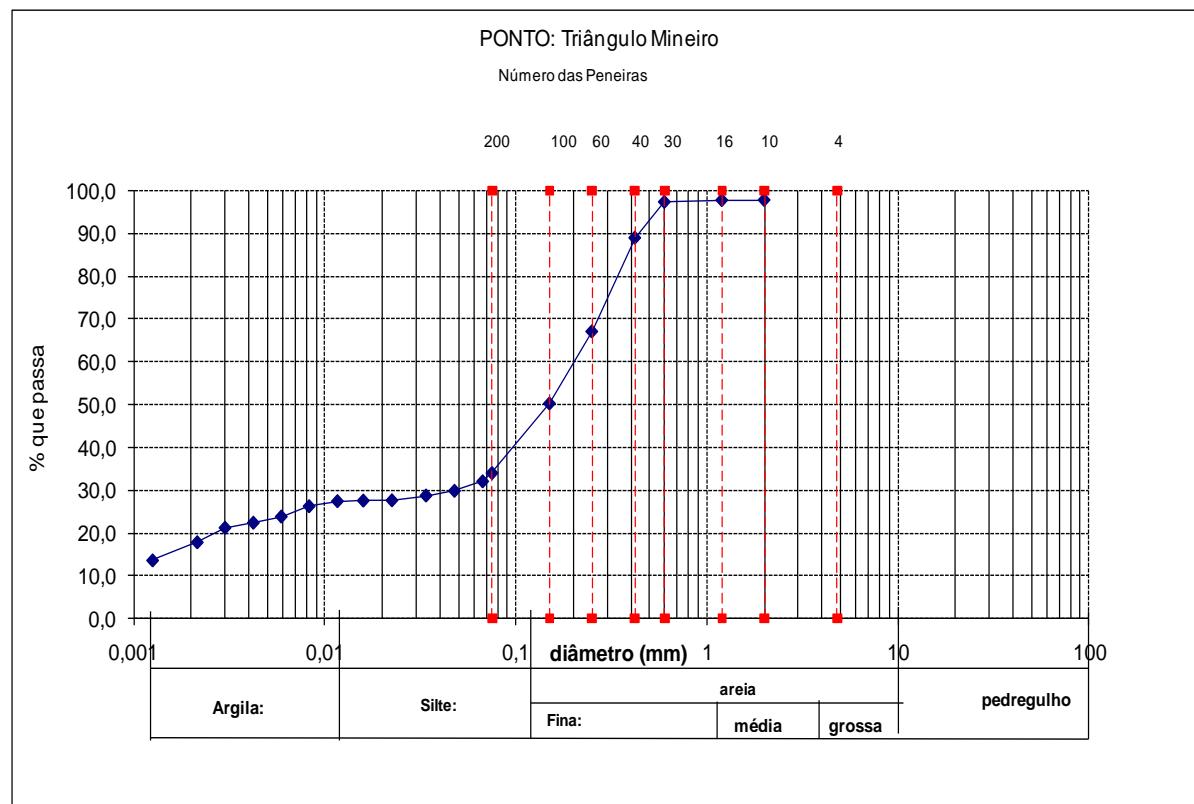


Tabela 13 – Relatório da composição gravimétrica do solo.

Fonte: Laboratório de Solos da engenharia civil - UFU, 2010.

Parâmetro: ABNT NBR NM 248 – Agregados – Determinação da composição granulométrica – Método de ensaio.



Instituto de Geografia											
SEDIMENTAÇÃO - GRANULOMETRIA											
GEOLOGIA/GEOLOGIA DE HENGENHARIA = NBR 7181/84											
DETERMINAÇÃO DA UMIDADE			PENEIRAMENTO GROSSO								
capsula	97	50	158	a- amostra total umida							
solo úmido+ t	85	81,63	70,85	b- solo seco retido na #10							
solo seco+t	84,26	80,86	70,24	c- solo úmido passado na #10 (a-b)							
água	0,74	0,77	0,61	d- seco passado na #10 (a-b)/(1+w)							
tara (t)	23,05	28,11	22,43	e- amostra total seca (b+d))							
solo seco	61,21	52,75	47,81	PENEIRAMENTO FINO E SEDIMENTAÇÃO							
W	1,21	1,46	1,28	amostra úmida							
W-média		1,31		amostra seca							
massa (g)											
MASSA ESPECÍFICA DOS GRÃOS				PENEIRAMENTO GROSSO							
picômetro nº. 05	Temperatura °C.	26,1		No. peneira	diâmetro	peso do solo seco					
					(mm)	retido	passado				
solos úmido		g	100,00		50						
massa do solos seco		g	98,70		38						
massa picômetro +água		g	1250,7		25						
massa picômetro + água +solo	g/cm3	1313,72			19						
massa específica da água - g/cm3	g/cm3	0,9968			9,5	17,16	970,13				
				4	4,8	17,79	969,50				
massa específica dos grãos -g/cm³	g/cm3	2,757	10		2	20,78	966,51				
							97,90				
PENEIRAMENTO FINO											
picômetro nº. 06	Temperatura °C.	26		No. peneira	diâmetro (d)	peso- solo seco	% q passa				
					(mm)	retido	parcial				
solos úmido		g	100,00								
massa do solos seco		g	98,70	16	1,2	0,03	69,06				
massa picômetro +água		g	1250,8	30	0,6	0,32	68,77				
massa picômetro + água +solo	g/cm3	1313,98		40	0,42	6,25	62,84				
massa específica da água - g/cm3	g/cm3	0,9968		60	0,25	21,71	47,38				
				100	0,15	33,60	35,49				
massa específica dos grãos -g/cm³	g/cm3	2,770	200		0,075	45,08	24,01				
							34,75				
							34,02				
densímetro			280	coef. d reta	18,2	206					
SEDIMENTAÇÃO	tempo (t)	hora			16,2						
	(min)	08:10	leitura	altura de queda (z-cm)	correção	Leitura	viscosidade				
T (°C)						corrigida-Lc	10E-6 g.s/cm³				
27,5	0,5		1,014	15,32	1,00	0,01	8,62				
27,5	1		1,013	15,52	1,00	0,01	8,62				
27,5	2		1,0125	15,63	1,00	0,01	8,62				
27,5	4		1,012	13,73	1,00	0,01	8,62				
27,4	8		1,012	13,73	1,00	0,01	8,64				
27,2	15		1,012	13,73	1,00	0,01	8,68				
27,1	30		1,0115	13,83	1,00	0,01	8,70				
26,8	60		1,0105	14,04	1,00	0,01	8,76				
26,3	120		1,01	14,14	1,00	0,01	8,86				
26,2	240		1,0095	14,24	1,00	0,01	8,88				
26,1	480		1,008	14,55	1,00	0,01	8,90				
26,4	1440		1,006	14,96	1,00	0,01	8,84				
							0,001				
							13,59				
massa específica dos grãos -g/cm3		2,764	Cliente:	Flávio da Costa Santos - Cemig (Companhia Energetica de Minas Gerais)							
% que passa na # 10 (Pp,10)		97,9	Obra:	Pesquisa - Aluno de DOUTORADO							
massa de solo seco (Ms) - (g)		69,09	Local:								
Volume da suspensão (V) - cm³		1000	Amostra:	Triângulo Mineiro							
viscosidade (visc)		Técnico:	Romes Aniceto da Silva								
d= sqrt((1800*visc)*z/t/(gs-1))		Responsável:									
N= Gs/(Gs-1)*Pp,10/Ms*Lc *V		RELATÓRIO:	Data: 02/03/2010								

Tabela 14 – Laudo de Sedimentação/Granulometria do solo.

Fonte: Laboratório de Solos da engenharia civil - UFU, 2010. Parâmetro: ABNT NBR NM 248 – Agregados – Determinação da composição granulométrica – Método de ensaio.

6. EXPERIMENTOS E RESULTADOS OBTIDOS SOBRE OS PROCESSOS QUÍMICOS E OXIDATIVOS DOS RESÍDUOS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE

Na Tabela 8 estão acumulados os dados das análises do parâmetro de “óleos e graxas” média dos resultados obtidos, para o resíduo bruto, a amostra isenta de material oleoso (branco), extrato lixiviado e extrato solubilizado.

Na Tabela 9 estão acumulados os resultados, média dos resultados obtidos, para o resíduo bruto, extrato lixiviado e extrato solubilizado dos parâmetros orgânicos e defensivos da Resolução CONAMA número 420 de 2009.

Analizando os resultados obtidos com base no exposto na NBR 10.004/2004, verifica-se que o resíduo, solo contaminado com óleo mineral isolante elétrico não são encontrados nos Anexos A e B. Dentre as substâncias encontradas no resíduo bruto, que se encontram acima de níveis de intervenção agrícola imediata pela Resolução CONAMA número 420/2009 (antraceno = 621,91 mg/kg ; benzo(k)fluoranteno = 40,25 mg/kg; fenantreno = 158,74 mg/kg), consta do Anexo C, substâncias que conferem periculosidade aos resíduos, o benzo(k)fluoranteno.

Para que um resíduo seja caracterizado como “Resíduo Classe I – Perigoso” o mesmo deve apresentar algumas peculiaridades: I–risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices; II– riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Nestes dois casos trata-se de situações genéricas sem quantificação, pois, mesmo um resíduo que, a princípio, possa ser considerado de baixa periculosidade, se não gerenciado adequadamente, pode levar riscos ao meio ambiente. Outras características são: A – apresentar inflamabilidade; B – apresentar corrosividade; C – apresentar reatividade; D – apresentar toxicidade. Dentro da toxicidade devemos

ressaltar que um resíduo é considerado tóxico: (a) quando o extrato lixiviado tiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no Anexo F.

Os ensaios de lixiviação realizados conforme a NBR 10005, mostraram que o extrato lixiviado apresenta uma quantidade de óleos e graxas baixa e a não existência de nenhuma sustância constante do seu Anexo F. (b) possuir uma ou mais substâncias constantes no seu Anexo C e apresentar toxicidade. Entre os fatores que devem pesar na avaliação da toxicidade devem ser considerados: (i) potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem para migrar do resíduo para o ambiente, sob condições impróprias de manuseio.

Ressalta-se que neste caso, sob condições de lixiviação e de solubilização, o resíduo se mostrou praticamente inerte. (ii) efeito nocivo pela presença de agente teratogênico, mutagênico, carcinogênico ou ecotóxico, associados a substâncias isoladamente ou decorrente do sinergismo entre as substâncias constituintes do resíduo. Segundo a International Agency for Research on Cancer (IARC), seis HPAs são provavelmente carcinogênicos e mutagênicos: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno.

Devido à composição e complexidade das misturas de HPAs em função dos diferentes processos de geração, não foi possível, até o momento, o seu detalhamento, o que justifica o crescente aporte nos estudos em relação a esses compostos liberados no meio ambiente. Como é possível depreender da literatura, existe uma probabilidade dos HPAs, em particular neste caso o benzo(k)fluoranteno

ser carcinogênico o que caracterizaria a toxicidade associada ao resíduo em questão.

No presente resíduo foram também realizados os ensaios de solubilização conforme NBR 10006. As análises para o extrato solubilizado, como pode ser observado na Tabela 9, não apresentou a presença de nenhum parâmetro constante da Resolução CONAMA número 420 de 2009.

7. DELIBERAÇÕES CONCLUSIVAS

Pelo exposto, o resíduo de solos contaminados com óleo trata-se de um resíduo com toxicidade, porém com risco de contaminação por migração de qualquer de seus constituintes para o ambiente muito baixo. O solo adsorve o óleo até um ponto de saturação, ficando o mesmo, praticamente, confinado na porção de solo que o adsorve não sofrendo processos de lixiviação e solubilização.

Os resultados apresentados são animadores para a mineralização de solos contaminados com óleo mineral isolante. Referidos solos foram tratados e descontaminados a partir de adição de diferentes percentuais do peróxido de magnésio. Vários experimentos em colunas de vidro foram montados. Mesmo em percentual baixo de 5% o peróxido de magnésio se mostrou bastante eficiente na liberação de oxigênio e auxílio na quebra dos compostos orgânicos. A partir do terceiro mês de experimentos o material já havia se transformado em solos sem periculosidade.

Tal situação possibilita com segurança o tratamento local do resíduo por meio de métodos de biorremediação, fitorremediação, processos oxidativos, sem a necessidade de retirada e deslocamento do mesmo, pois o risco de espalhar a contaminação e atingir outros meios é remota.

8. REFERÊNCIAS – CAPÍTULO 2

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; RADOVNIKOVIC, A. (2003). Ozonation and H_2O_2/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. **Journal of Hazardous Materials**, 103(3), 233-246.

ALLEBRANDT, Sara Regina (2009). **Uso de Peróxidos Na Bioestumulação de Bactérias Endógenas Sobre Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e, Solos Contaminados.** Programa de Pós-Graduação-Mestrado em Tecnologia Ambiental. Santa Cruz do Sul, março 2009, 93 págs.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 10.004:2004. **Resíduos Sólidos - Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 10.005:2004. **Resíduos Sólidos - Obtenção de Lixiviado.** Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 10.006:2004. **Resíduos Sólidos - Obtenção de Solubilizado.** Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 10.007:2004. **Resíduos Sólidos – Amostragem.** Rio de Janeiro, 2004.

ATLAS, R.M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspectiva. **Microbiology Reviews**, v.45, p.180-209, 1981.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Total petroleum hydrocarbons**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>> Acesso em: 25 fev 2006.

BARCELOS, José Humberto. **Reconstrução Paleogeográfica da Sedimentação do Grupo Bauru Baseada na sua Redefinição Estratigráfica Parcial em Territorial Paulista e no Estudo Preliminar Fora do Estado de São Paulo**. Tese de doutorado. UNESP/Campus de Rio Claro, 1984.

BELTRÁN, F, J.; GONZÁLEZ, M.; ÁLVAREZ, P.. **Tratamiento de aguas mediante osidación avanzada (II): Procesos com peróxido de hidrogeno**. Ingenieria Química, 1997. 322,165-169.

BENITEZ, F. J; HEREDIA, J. B.; ACERO, J.L.; RUBIO, F.J. 1999, Chemical decomposition of 2,4,6-trichlorophenol by ozone, Fenton's reagent, an UV radiation, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 38 (4): 1341-1349.

BOSSMAN, S. H.; OLIVEROS, M.; KANTOR, M.; NIEBLER, S.; BONFILL, A.; SHAHIN, M.; WORMER, M.; BRAUN, A.. New insights in the mechanism of the thermal Fenton Reactions Occuring Using Different Iron (II) – complexes. **Water Science Technology**, 2003.

BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GOB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E.P.; PAYAWAN, L.,J; STRAUB, M.; WORNER, M.; BRAUN, A. M.. New Evidence Against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically

Enhanced Fenton Reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, 102 (28); 1998. 5542-5550.

CERNIGLIA, C.E. - Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Biodegradation**, v.3, p.351-368, 1992.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp>. Acesso em: 09 jan. 2011.

_____. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão Diretoria n. 195-E/2005**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 19 de jan. de 2010.

CHEN, Y.; SUN, Z.; YANG, Y.; KE, Q.. Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2001. 142, 85-89.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E.. Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art. **Water Research**, 2000. 34(2), 366-337.

CHOI, H.C.; KIM, K.S.; YOO, D.Y.; JUNG, M. K.. **Development of a in-situ remediation technology for petroleum hydrocarbons-contaminated soil**. KICT, 1998. 47-48.

CHURCHILL, S.A.; GRIFFIN, L.P.; JONES, L.P.; CHURCHILL, P.F. Biodegradation rate enhancement of hydrocarbons by an oleophilic fertilizer and rhamnolipid biosurfactant. **Journal of Environmental Quality**, v.24, p.19-28, 1995.

COOKSON, J. T. **Bioremediation Engineering: Design and Application**. McGraw Hill, New York, 1995.

COSTA, Carlos Nunes da. **Solos e Águas Contaminados**. Disciplina de Fundamentos de Geotecnica – capítulo 8. Faculdade de Ciências e Tecnologia – Departamento de Engenharia Civil FCT-UNL, 2007. Disponível em: <http://www.dec.fct.unl.pt/seccoes/S_Geotecnica/Fundamentos_Geotecnica/solos_contaminados.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2010.

CUNNINGHAM, S. D.; BERTI, W. R.; HUANG, J. W. Phytoremediation of contaminated soils. **Trends in Biotechnology**, v. 13, p. 393-397, st. 1995.

DORAN, J. M; SARRANTONIO, M.; LIEBERG, M. A. 1996. Soil health and sustainability. **Adv. Agron.** 56:1-54.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

_____ Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Determinação da Respiração basal (RBS) e quociente metabólico do solo (qCO₂)**. Disponível em: <<http://www.cnpab.embrapa.br/publicacoes/download/cot099.pdf>>. Acesso em 21 jan. 2010.

ENELL, A.; REICHENBERG, F.; EWALD, G.; WARFVINGE, P.. Desorption Kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. **Chemosphere**, 2005. 61(10), 1529-1538.

FERREIRA, S. B. **Estudos laboratoriais para avaliação do potencial de contaminação de água e do solo por gasolina oxigenada.** 2000. 229 f. Dissertação (Mestrado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

FRANCAVIGLIA, R.; GATALETA, L.; MARCHIONNI, M.; TRINCHERA, A.; AROMOLO, R.; BENEDETTI, A.; NISINI, L.; MORSELLI, L.; BRUSORI, B.; OLIVIERI, P.; BERNARDI, E. (2004). Soil quality and vulnerability in a Mediterranean natural ecosystem of Central Italy. **Chemosphere**, 55(3), 455-466.

FRANKENBERGER, W. T. The need for laboratory feasibility study in bioremediation of petroleum hydrocarbons. In: CALABRESE, E.; KOSTECKI, P. (Eds.). **Hydrocarbon contaminated soils and groundwater.** Chelsea, MI: LewisPublishers, v. 2, p. 237 293, 1992.

GABORIAU, H.; SAADA, A.. Influence of heavy organic pollutants of anthropic origino n PAH retention os caolinite. **Chemosphere**, .2001. 44: 1633-1639.

GLASER, J.A. Nutrient enhanced bioremediation of oil contaminated dhoreline: the Valdez experience. In: **On site Remediation Processes of Xenobic and Hydrocarbon Treatment.** HINCHEE, R.E.; OFFENBUTTEL, R.F. Ed. Butterworth-Heinemann, Stoneham, Massachusetts, pp. 366-384, 1991.

GOI, A.; KULIK, N.; TRAPIDO, M. (2006). Combined Chemical and Biological Treatment of Oil Contaminated Soil. **Chemosphere**, 63 (10), 1754-1763.

HAMIDI, A. **Groundwater and Surface Water Pollution e Subsurface Site Investigation in Groundwater and Surface Water Pollution.** Eds. DAVID H. F. LIU & BÉLA G. LIPTÁK. Lewis Publishers, U.S.A., 2000, 150 p.

HATZINGER P.B., ALEXANDER M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. Environ. **Sci. Technol.**, n.29, p.537–545, 1995.

HIGARASHI, M. M. (1999). **Processos oxidativos avançados aplicados a remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas.** Tese Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. **Química**, v.79, n.16, 2000.

HUTCHINSON, S. L.; SCHWAB, A.P.; BANKSA, M. K. Biodegradation of petroleum hydrocarbons in the rhizosphere. In: MCCUTCHEON, S. C. e SCHONOOR, J. L. **Phytoremediation.** Jonh Wiley & Sons, New Jersey, 2003, p. 355.

HUTCHINSON, S.L.; BANKS, M.K.; SCHWAB, A.P. Phytoremediation of aged petroleum sludge: impact of inorganic fertilizer. **J. Environ. Qual.**, n.30, p. 395-403, 2001.

JONER E.J.; LEYVAL C. Influence of arbuscular mycorrhiza on clover and ryegrass grown together in a soil spiked with polycyclic aromatic hydrocarbons. **Mycorrhiza**, n.10, p. 155-159, 2001.

KNOX, R.C.; SABATINI, D. A e CANTER, L. W. **Subsurface Transport and Fate Processes.** Lewis Publishers. Florida, USA, 1993, 430 p.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous Waste Management**. Mc Graw-Hill, New York, 2nd Ed., XXVI + 1202 p., 2001.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, 93 (2), 671-698.

LABELLE, P.; DANGERFIELD, M.; FRAGOSO, C. et al., **The relationship between soil macrofauna and tropical soil fertility, in the biological management of tropical soil fertility**. In: WOOMER, P. L.; SWIFT, M. J. Wiley Sayce, p. 137-169, 1994.

LEAHY, J.G.; COLWELL, R.R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. **Microbiology Reviews**, n.3, v. 54, p. 305-315, 1990.

LIN, Q.X.; MENDELSSOHN, I.A. The combined effects of phytoremediation and biostimulation in enhancing habitat restoration and oil degradation of petroleum contaminated wetlands. **Ecol. Eng.**, n. 10, p. 263-274, 1998.

LOPEZ, Diosnel Antonio Rodríguez; MUELLER, Daniela; ALLEBRANDT, Sara Regina; VAZ, Marquion Jose. 2009. **Avaliação do Uso de Peróxidos Sólidos na Biorremediação de Solos Contaminados por Hidrocarbonetos e Seus Efeitos**. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Recife-PE.

LU, M. C. (2000). Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. **Chemosphere**, 40 (2), 125-30.

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G.. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, 1977. 35 (4), 321-327.

MAHRO, B.G.; SCHAEFER, G.; KASTNER, M. Pathways of microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. In: **Bioremediation of Chlorinated and Aromatic Hydrocarbon Compound**. HINCHEE, R.E.; LEESON, A.; SEMPRINI, L.; ONG, S.K. Ed. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, pp. 203-217, 1994.

MARIANO, Adriano Pinto. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. Tese de doutorado – Rio Claro : [s.n.], 2006 162 f. : il., tabs.

MATTNEY COLE, G. **Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites**. Lewis Publishers, 1994, 360 pp.

MCCARTY, P.L. Bioengineering issues related to in situ remediation of contaminated soils groundwater. In: **Environmental Biotechnology**. OMENN, G.S. Ed. Plenum Press, New York, pp.143-162, 1987.

MCCUTCHEON, S.C. e SCHONOOR, J.L. Phytoremediation. **Published by John Wiley & Sons**, New Jersey, p. 355, 2003.

MERKL, N.; SCHULTZE-KRAFT, R.; ARIAS, M. Influence of fertiliser levels on phytoremediation of crude oil with the tropical pasture grass **Brachiaria brizantha (Hochst. ex A. Rich.)** Stapf. *Int. J. Phytoremediat.* Impresso, 2005.

MEURER, E. J.; **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre, 2000. 174 p.

OLIVEIRA, F.J.S. **Biorremediação de solo arenoso contaminado por óleo cru. 2001. 101f. Dissertação (Mestrado)** – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OUDOT, J.; MERLIN, F.X.; PINVIDIC, P. Weathering rates of oil components in a bioremediation experiment in estuarine sediments. **Marine Environ. Res.**, v. 45, n. 2, p. 113-125, 1998.

PAIXÃO, Luis Augusto. **Avaliação da Qualidade do Óleo Isolante em Transformadores com o emprego da função discriminante quadrática.** Dissertação de Mestrado. UFPR, Curitiba 2006.

PANDIYAN, T.; RIVAS, O. M; MARTINEZ. J. O. ; AMEZCUA, G. G; MARTINEZ-CARRILHO, M. A. (2002). Comparison of Methods for the Photochemical Degradation of Chlorophenols. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry**, 146 (3), 149-155.

PEREIRA NETTO, A.D.; MOREIRA; J. C.; DIAS, A. E. X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitratos (NHPA): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v.23, n.6, p. 765-773, 2000.

PETTS, J.; CAIRNEY, T.; SMITH, M. **Risk-Based Contaminated Land Investigation and Assessment**, John Wiley & Sons, New York, 1997, p.334.

RASIAH, V.; VORONEY, R.P.; KACHANOSKI, R.G. Biodegradation of oily waste as influenced by nitrogen forms and sources. **Water, Air Soil Pollut.**, v.65, p. 143-151, 1992.

RESENDE, Mauro et al. **Pedologia: base para Distinção de Ambientes**. 4. ed. Viçosa: NEPUT, 2005. 338 p.

REICHARDT, K. **Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera**. Piracicaba, Fundação Cargill, 4^a ed., 1985. 422 p.

REID, B. J.; JONES, K. C.; SEMPLE, K. T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments: a perspective on mechanisms, consequences and assessment. **Environ. Pollut.**, v. 108, p. 103-112, 2000.

ROBINSON, K. G.; FARMER, W. S.; NOVAK, J. T. (1990). Availability of sorbed toluene in soils for biodegradation by Acclimated Bacteria. **Water Research**, 24 (3), 345-350.

RODRIGUEZ, Carlos Paulino Mendes. **A Influência das Características dos Solos na Remediação de Solos Contaminados Através de Processos Oxidativos Avançados com Persulfato e Reagente de Fenton**. USP – Universidade de São Paulo. Programa de Pós Graduação em Ciência Ambiental - PROCAM, 2006.

RODRIGUEZ, M. **Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement.**, 2003 Tesis (Doctorado) – Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Barcelona.

ROSA, Giselle Smocking. **Avaliação do Potencial de Espécies Vegetais na Fitorremediação de Solos Contaminados por Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Ambiental, 144 p. UERJ, Rio de Janeiro, 2006.

ROSATO, Y. B. Biodegradação do petróleo. In: **Microbiologia ambiental**. MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. Jaguariúna, EMBRAPA/CNPMA, p. 308-334, 1997.

SALZER P., CORBIERE H., BOLLER T. Hydrogen peroxide accumulation in *Medicago truncatula* roots colonized by the arbuscular mycorrhiza- forming fungus *Glomus intraradices*. **Planta**, v. 208, p. 319–325, 1999.

SENESI, N. Organic Pollutant Migration in soils as affected by soil Organic Matter. Molecular and Mechanistic Aspects. In: Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils. DOMENICO, P.; FRIEDRICH, G.; HELFFERICH, N. (Eds). Berlin, **Ecological Sciences**, v. 32, p. 47-74, 1993.

SILVA, Paula Tereza de Souza e. **Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** Tese de Doutorado em Química Fundamental. Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife-PE, 2007.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B.; FÚLFARO, V. J. & SOBREIRO NETO A. F. – 1980 – Ensaio de caracterização estratigráfica do cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo 10 (3): 177-185.

SOLOS – Permeabilidade. Mecânica dos Solos. Disponível em: <http://www.ufsm.br/engcivil/Material_Didatico/TRP1003_mecanica_dos_solos/unida de_6.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2010.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** New York: Oxford University Press, 1989, 234 p.

STEGMANN, R.; BRUNNER, G.; CALMANO, W.; MATZ, W. **Treatment of contaminated soil: fundamentals, analysis, applications.** Springer, Berlin Heidelberg New York, 2001.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. (2004). Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. **Caderno Temático**, vol 03, Campinas.

TOSCANO, J. A. S. (1999). **Influência das substâncias húmicas aquáticas na determinação de atrazina por imunoensaio (ELISA)**. Tese de doutorado, Instituto de Química de Araraquara.

WALLING, C. 1975. Fenton's reagente revisited. **Accounts of Chemical Research**, 8: 125-132.

WALLING, C.; GOOSEN, A.. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substracts. **Journal of America Chemical Society**, 1973. 95 (9): 2987-2991.

WATTS, R. J.; HALLES, D. R.; JONES, A. P.; TEEL, A. L.. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**, 2000. 76 (1): 73-89.

WATTS, R. J.; STANTON, P.C.; HOWSAWKENG, J.; TEEL, A. L. (2002). Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. **Water Research**, 36 (17), 4283-4292.

Capítulo 3 - A REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ÓLEO MINERAL ISOLANTE POR MEIO DOS PROCESSOS DE FITORREMEDIAÇÃO E COMPOSTAGEM

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1. Remediação

A percepção de que o solo seria um receptor infinito de xenobióticos¹¹ e a ausência de uma regulação ambiental em todo o mundo, até a década de 70, foram, por longo tempo, os motivadores usados pelas corporações para disposição inadequada de toneladas de resíduos e efluentes com diferentes potenciais de contaminação do ar, água e solo. Com a evolução da legislação ambiental, acerca dos passivos ambientais, houve o desenvolvimento de competências e limites quando do estabelecimento de valores de referência para a gestão e o gerenciamento de áreas contaminadas.

Com a exploração e comercialização do petróleo e de seus derivados, vazamentos indevidos e acidentais vêm ocorrendo gerando graves danos ao meio ambiente, o que torna imprescindível o desenvolvimento de tratamentos. A gravidade e extensão dos danos ambientais provocados por vazamentos acidentais de derivados de petróleo serão função da quantidade de produto derramado e do substrato atingido.

Em todos os casos, porém, os custos de remediação serão reduzidos na razão direta da rapidez e eficácia do primeiro atendimento. A eficácia do tratamento e,

¹¹ Xenobiótico - (do grego, xenos = estranho) são substâncias químicas estranhos a um organismo ou sistema biológico, presentes na água, solo ou na atmosfera. Normalmente são produzidas pela ação do homem e de difícil biodegradabilidade. Agentes poluentes como dioxinas e PCBs são xenobióticos, estudando-se o seu efeito na biota. (Adaptado de ANDRADE et al, 2007).

consequentemente, os custos por sua vez estão relacionados à metodologia de remediação utilizada. A técnica de remediação convencional consiste na remoção do solo contaminado e sua posterior destinação para aterro ou coprocessamento térmico.

A remediação de sítios e solos contaminados ou poluídos é uma problemática muito importante no que tange à proteção do meio ambiente. Por contaminação de solo, entende-se a adição de compostos químicos que modificam as características naturais do solo, limitando o seu uso, degradando a qualidade das águas (superficiais e subterrâneas), constituindo um risco à saúde, segurança e bem estar do público. A remediação natural é uma forma de reduzir os riscos para a saúde humana e para o meio ambiente, monitorando-se o deslocamento dos contaminantes e assegurando-se de que os pontos receptores (poços de abastecimento de água, rios, lagos) não serão contaminados (CORSEUIL e MARINS, 1998). Após a contaminação do lençol freático, os contaminantes irão se deslocar, entretanto, o movimento dos contaminantes pode ser atenuado por processos de diluição, dispersão, adsorção, volatilização e biodegradação.

O conhecimento das atuais tecnologias de remediação, suas limitações, relação custo-benefício e aplicabilidade quanto às questões hidrológicas e de natureza dos contaminantes são determinantes na escolha do processo de remediação (KHAN, 2004). A complexidade e a natureza dos solos de meios urbanos bem como o tipo de uso que lhes é destinado constituem um fator que condiciona às metodologias de abordagem e estratégia de amostragem de terrenos para avaliação sobre o estado de contaminação de um local.

A contaminação de solos gera um passivo ambiental de grande significância e restringe ou impede os usos do solo, muitas vezes em regiões de grande valor imobiliário. A existência de uma área contaminada por petróleo e/ou seus derivados pode ocasionar problemas como danos a saúde humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e sérios danos à biota.

Na prática, um sítio contaminado define-se pela ocorrência de concentrações de substâncias químicas que excedem os valores de referência constantes nas normas de cada país. De acordo com a CETESB (2001), uma área contaminada é o local onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substâncias ou resíduos que nele tenham sido: depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, e que determina impactos negativos sobre os bens a proteger.

Os valores obtidos baseiam-se na Resolução CONAMA nº 420/2009, que trazem valores orientadores e fixam os limites de contaminantes para se quantificar a contaminação de solo e de água subterrânea. Na referida norma, são constatados os critérios e valores orientadores da qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrências de atividades antrópicas.

A referida resolução promove a uniformização dos procedimentos a serem adotados pelos órgãos ambientais competentes, em todos os estados e municípios, e fornece também diretrizes com vistas à prevenção e o gerenciamento de áreas contaminadas.

A depender da substância química contaminante, pode haver a percolação para o aquífero subterrâneo e assim, contaminar as fontes de abastecimento de água. Além do que, poderá haver a geração de gases tóxicos com risco de explosão e/ou

A remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos com técnicas convencionais é geralmente cara, demorada e envolve riscos ambientais. As tecnologias emergentes de biorremediação e de fitorremediação surgem como opções promissoras para integrar um conjunto de tecnologias ambiental e economicamente viável. Ambas as tecnologias podem ser favorecidas pelas condições climáticas, assim como pela biodiversidade existente no Brasil e apresentam as seguintes vantagens comparadas aos tratamentos convencionais:

- Aparente simplicidade;
- Menores custos do que os métodos convencionais;
- Possibilidade de serem acoplados a outros métodos de tratamento físico-químico;
- Potencial de degradação de vários compostos;
- Podem ser utilizadas bactérias para inoculação em outros sítios.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 314 (2002) os acidentes e vazamentos de substâncias potencialmente poluidoras, incluindo petróleo e seus derivados, constituem uma das principais fontes de poluição do meio ambiente. Ainda de acordo com a referida resolução, o uso de remediadores é uma opção viável nas ações específicas de recuperação. Todavia em função de suas peculiaridades ou de um uso inadequado os remediadores podem acarretar desequilíbrio no ecossistema e danos ao meio ambiente. Dessa forma, a Resolução CONAMA número 314 determina que o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais - IBAMA para fins de produção, importação, comercialização e utilização, salvo aqueles

destinados exclusivamente a pesquisa e experimentação, a qual se exige a anuência prévia do IBAMA.

1.2. Ação dos Microrganismos

A microbiota do solo é a principal responsável pela decomposição dos resíduos orgânicos, pela ciclagem de nutrientes e pelo fluxo de energia dentro do solo, exercendo influência tanto na transformação da matéria orgânica, quanto na estocagem do carbono e nutrientes minerais. Os microrganismos necessitam de um ambiente propício para o seu crescimento com todos os constituintes químicos e físicos necessários ao seu metabolismo.

Algumas espécies apresentam vasta flexibilidade nutricional sendo capazes de sintetizar muitos de seus metabólitos a partir de precursores simples, enquanto outras são mais exigentes, e necessitam de nutrientes complexos para o crescimento e reprodução (SALIMENA et al, 2009).

De acordo com a Funasa (2006), a sobrevivência das bactérias, no solo, varia bastante de acordo com o meio e com a espécie. Dentre os melhores meios de sobrevivência, temos, em ordem decrescente: meio úmido; húmus; meio seco. A disseminação das bactérias no solo pode ocorrer tanto horizontal, quanto verticalmente. Horizontalmente, os dados apurados apontam 1m de raio como o máximo possível de deslocamento, enquanto que verticalmente, a profundidade percorrida atinge o máximo de 3m em terreno sem fenda.

A biorremediação baseia-se em reações bioquímicas mediadas por micro-organismos, para a biodegradação de compostos ambientalmente nocivos. A atividade microbiana é extremamente dependente do pH do meio. Da mesma forma,

a solubilidade dos contaminantes e a sorção destes no solo podem variar em função deste parâmetro.

Segundo Alexander (1999), nas faixas de pH em torno da neutralidade a biodegradação tende a ser mais efetiva. Segundo Millán (2004), o pH do solo é um importante fator para o desenvolvimento dos micro-organismos degradadores, sendo mais adequado entre a faixa 6 e 8. Os nutrientes básicos exigidos para o desenvolvimento microbiano são o nitrogênio, fósforo, enxofre e, em baixo nível, diversos metais (Fe, Mn, etc.), podendo variar de acordo com o poluente.

A concentração de oxigênio é um parâmetro, o qual é usualmente medido através do potencial redox (Eh, em mV). O potencial redox do solo é afetado pela profundidade abaixo da superfície e a taxa de difusão de oxigênio, que é determinada pelo tamanho e número de poros preenchidos por ar, que é função da textura, pH, teor de água no solo, presença de carbono orgânico e micro-organismos (CASARINI e SPILBORGHHS, 1992).

A temperatura é um dos fatores ambientais que influenciam a atividade e a sobrevivência dos micro-organismos (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996). Baixas temperaturas diminuem a fluidez e a permeabilidade da membrana celular, que controla o transporte de nutrientes (e contaminantes) entre o meio exterior e o interior da célula microbiana.

Os microrganismos aeróbios do solo e aquífero requerem um potencial redox em torno de 800 mV para as suas reações, enquanto que os anaeróbios requerem Eh de -240 mV (a 25°C e pH 7) (BITTON e GERBA, 1984). Em geral, um composto orgânico quando é oxidado perde elétrons para um acceptor final de elétrons, que é reduzido (ganhando elétrons). O oxigênio comumente atua como acceptor final de

elétrons quando presente e a oxidação de compostos orgânicos com a redução do oxigênio molecular são chamados de respiração aeróbia heterotrófica (MARIANO, 2006).

Quando o oxigênio não está presente, microrganismos podem usar compostos orgânicos ou íons inorgânicos como aceptores finais de elétrons alternativos, condições estas chamadas de anaeróbias. A biodegradação anaeróbia pode ocorrer pela desnitrificação, redução do ferro, redução do sulfato ou condições metanogênicas (CORDAZZO, 2000). Nas condições subsuperficiais encontram-se populações de microrganismos, as quais geralmente são formadas por bactérias, fungos, algas e protozoários (GHIORSE e WILSON, 1988).

As bactérias na zona saturada variam com as características específicas geoquímicas e hidrogeológicas do aquífero, sendo que, de maneira geral, embora existam bactérias anaeróbias, as que predominam são as bactérias aeróbias (CHAPELLE, 1993). A estrutura química dos poluentes orgânicos tem uma profunda influência na habilidade dos microrganismos metabolizarem estas moléculas, especialmente com respeito às taxas e extensão da biodegradação.

Alguns compostos orgânicos são rapidamente biodegradados enquanto outros são recalcitrantes, ou seja, não biodegradáveis (MARIANO, 2006). Hidrocarbonetos com baixo a médio peso molecular e álcoois são exemplos de compostos facilmente biodegradáveis. Compostos xenobióticos, especialmente hidrocarbonetos halogenados, tendem a ser resistentes à biodegradação (MARIANO, 2006).

Geralmente, compostos ramificados e polinucleados são mais difíceis para degradar que moléculas monoaromáticas ou com cadeias simples (MARIANO, 2006). A comunidade microbiana envolvida na degradação de compostos xenobióticos pode

ser dividida em dois grupos: os microrganismos primários e os secundários. Os primários são aqueles capazes de metabolizar o substrato principal fornecido ao sistema, enquanto os secundários não utilizam o substrato principal, mas faz uso dos produtos liberados pelos microrganismos primários. A este processo denomina-se de cometabolismo (GRADY, 1985).

Segundo Lima (2009), durante os estudos de isolamento e identificação de bactérias tolerantes à presença de hidrocarbonetos, após 30 dias de contaminação de solo com petróleo, 100% das bactérias resistentes a hidrocarbonetos eram *Bacillus* sp. O mesmo autor afirma que após 30 dias de início do experimento comprovou-se que houve uma drástica redução na diversidade e na quantidade das bactérias durante esse tempo em contato com o petróleo, resistindo nas semanas seguintes apenas as tolerantes ao referido hidrocarboneto.

Sary (2009), afirma que os fungos da classe dos basiodiomicetos, como o *Pleurotus* spp, têm se demonstrado capazes de degradar compostos recalcitrantes. Os resultados mostraram que o fungo *Pleurotus sajor caju* é capaz de degradar hidrocarbonetos alifáticos, a exemplo do óleo diesel, especialmente em meio contendo glicose como co-susbrato. Nesta condição, além do clareamento do meio, 53% do óleo diesel foi removido com 80% do substrato glicose sendo consumido.

1.2.1. Biodegradação Aeróbia e Anaeróbia

Os processos biológicos continuam sendo os mais utilizados, devido a sua capacidade de serem aplicados em grande escala, com um custo relativamente baixo, se comparados a outros.

A remoção do potencial poluidor dos compostos de carbono, no tratamento aeróbio, emprega uma microflora altamente heterogênea (biomassa), que metaboliza as substâncias orgânicas, levando a produtos de metabolismo, tais como CO_2 e H_2O (MELLO et al., 2007). No sistema aeróbio o processo biológico acontece com a introdução do oxigênio na massa líquida ou sólida com a finalidade de permitir a oxidação da matéria orgânica por microrganismos, com liberação de energia para suas atividades metabólicas.

Nesta oxidação há transferência intermolecular de elétrons do material orgânico oxidado para um oxidante, o que resulta na formação de produtos aeróbios estabilizados. As bactérias aeróbias são menos susceptíveis à inibição por diversas substâncias químicas; (VON SPERLING, 1997).

Quando biodegradados, os HTPs são convertidos pelos microrganismos do solo em dióxido de carbono, água, biomassa e ácidos orgânicos incorporados ao material húmico. Este método tem sido testado para o tratamento de solos contaminados por derivados de petróleo, sendo apropriado para a remediação de solos em grandes áreas onde a aplicação dos métodos convencionais seria economicamente inviável (ALMEIDA, 2008).

1.3. Avaliação do Risco de Contaminação

A avaliação do risco é uma ferramenta utilizada para estimar o perigo, para a saúde, segurança e bem estar do homem e do ambiente, que uma substância pode causar em determinadas situações. Ela serve de base para a tomada de decisões de caráter ambiental, elaboração de ações e metas de remediação, bem como avaliação de áreas contaminadas (LA GREGA et al., 2001).

A metodologia para avaliação do risco ambiental, em face de uma potencial contaminação existente no local, exige a definição de um modelo conceitual que assuma a existência de três fatores distintos: fonte; alvo; trajeto (PETTS, 1997). Para que o risco exista faz-se necessário que se prove a existência de conexão dos três fatores citados.

O Trajeto ou meio de transferência da contaminação, é o caminho que permite a condução da contaminação, desde a fonte até o alvo. Esse assume a dupla condição de transmissor/barreira e receptor primário. O meio geológico e as águas subterrâneas são os veículos carreadores. O Alvo é o meio receptor da contaminação (biofísico e/ou antropogênico). O alvo é definido pela sua sensibilidade às substâncias tóxicas e pela sua posição no meio receptor.

A identificação dos contaminantes presentes, a sua origem, e distribuição espacial, a caracterização do tipo e quantidade de materiais a tratar, permitem a seleção das tecnologias de remediação mais adequadas às características e ocupação futura do local. Para se obter dados confiáveis em uma investigação de contaminantes lança-se mão da investigação *in situ*. A investigação *in situ* pode ser classificada no método direto ou indireto. O Método Direto são métodos invasivos, que permitem, pontualmente, o acesso direto do meio a prospectar e o conhecimento das suas propriedades por meio da obtenção de amostras e/ou interpretação futura do local. O custo é maior do que o método indireto. E o Método Indireto são métodos não invasivos que permitem a cobertura de extensas áreas de terreno e a leitura sistemática das suas propriedades físicas médias. Permitem ainda a obtenção, a baixo custo, de grandes volumes de informação. É utilizado para a detecção de compostos orgânicos voláteis, identificação da ocorrência e níveis de concentração

dos elementos químicos inorgânicos, permitindo a delimitação das zonas de maior concentração de poluentes.

1.4 – Caracterização do local para Implementar a Biorremediação “*in situ*”

Para o projeto e implantação do plano de biorremediação “*in situ*”, o local deve ser caracterizado do ponto de vista físico, químico e biológico. Muitas dessas características são genéricas para todos os processos de biorremediação (USEPA, 1992).

1.4.1. Características Físicas e Geológicas do Local

- Distribuição espacial da contaminação e a geometria da pluma;
- Temperatura;
- A origem do resíduo;
- Tipo de solo, permeabilidade e materiais de subsuperfície direção e velocidade do fluxo da água subterrânea.

1.4.2. Características Químicas

- Composição da contaminação, incluindo contaminantes que não sejam hidrocarbonetos, mas que podem interferir no processo;
- Qualidade da água subterrânea, especialmente o potencial redox, receptores de elétrons, pH e produtos de degradação;
- Propriedades de adsorção do sedimento.

1.4.3. Características Biológicas

- Presença de micro-organismos viáveis, especialmente degradadores de hidrocarbonetos, em zonas contaminadas e não contaminadas;
- Potencial de biodegradação e taxas de degradação.

1.5. Técnicas para Remediação Aplicadas a Sítios Contaminados

A biorremediação pode ser considerada como uma nova tecnologia para tratar locais contaminados mediante o uso de agentes biológicos capazes de modificar ou decompor poluentes alvos. As estratégias de biorremediação incluem: a utilização de microrganismos autóctones, ou seja, do próprio local, sem qualquer interferência de tecnologias ativas de remediação (biorremediação intrínseca ou natural); a adição de agentes estimulantes como nutrientes, oxigênio e biossurfactantes (bioestimulação); e a inoculação de consórcios microbianos enriquecidos (bioaumento) (BENTO, 2003).

Como “sítio contaminado” restringe-se, em termos geográficos, a área específica que está contaminada, ao invés de utilizar o conceito de “solo contaminado”, que inclui solo, construções e águas subterrâneas. Quando se pensa em requalificação de uma área contaminada, de acordo com Costa (2007), três objetivos são de suma importância:

- Tornar o local apto para o uso requerido;
- Prevenir riscos e proteger o meio ambiente e a saúde humana;
- Garantir o acompanhamento do processo a longo-prazo.

O objetivo das ações de descontaminação deve ser o da garantia de redução do risco, o que não significa necessariamente a redução da concentração dos contaminantes a qualquer custo.

Diversas tecnologias de remediação têm sido desenvolvidas e consolidadas no gerenciamento de áreas contaminadas. Muitas opções ou combinações de opções estão disponíveis para restaurar a qualidade do solo e da água subterrânea. A seleção de tecnologias a serem utilizadas baseia-se fundamentalmente no conhecimento das características físico-químicas do contaminante, volume vazado, tempo de vazamento, caracterização geológica e hidrogeológica do local, análise do meio físico superficial e subterrâneo e extensão da pluma contaminante (SPILBORGHS, 1997).

Segundo a USEPA (1991), um plano típico de remediação possui quatro fases principais:

- Contenção do produto livre e produto dissolvido;
- Remoção do produto livre;
- Remoção do produto dissolvido;
- Remoção do produto adsorvido.

1.5.1. Biorremediação Intrínseca (natural)

Por assimilarem tais substâncias como fonte de carbono e/ou de energia, os microrganismos vêm se apresentando como poderosa alternativa aos métodos convencionais de tratamento, sendo cada vez mais empregados na resolução de

problemas ambientais. Mais de setenta gêneros microbianos, capazes de utilizar hidrocarbonetos como fonte de carbono, foram relatados (Atlas, 1986).

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas, objetivando estimular a atividade da microflora local que utiliza o hidrocarboneto como fonte de carbono ou introduzir linhagens potencialmente ativas de microrganismos que degradam hidrocarbonetos no local poluído. Esta tecnologia pode ser utilizada tanto *in situ*, quanto *ex situ*. Ela possui baixo custo e pode degradar completamente os contaminantes.

O tempo de degradação é variável e apresenta facilidade de monitoramento e controle, evitando, dessa forma, custos com transportes, além de ter mecanismo biológico que evita o risco associado com resíduos sintéticos perigosos. Tal transformação depende das interações ambientais entre os componentes do petróleo e as populações de microrganismos que atuam em cometabolismo e/ou de forma sinérgica.

Inúmeros estudos focalizam que as técnicas convencionais de mitigação de impactos ambientais, sejam de natureza física, química ou físico-química, devem ser completadas com a biorremediação multiplicando-se a capacidade de depuração do ambiente, além de permitir o restabelecimento da vida vegetal e animal.

Dependendo das condições hidrogeológicas do local contaminado, a taxa da reação de biodegradação será mais rápida ou mais lenta, assim, a determinação da taxa de transformação é de grande importância. Quando a taxa de biodegradação for igual ou maior do que a taxa de deslocamento dos contaminantes, a pluma deixará de se deslocar e diminuirá de tamanho.

Neste caso, se a fonte receptora não fosse atingida, não haveria a necessidade de implantação de tecnologias ativas de remediação, e a remediação natural seria a opção mais econômica de recuperação da área (MARIANO, 2006). Para que se possa demonstrar que a remediação natural é uma forma adequada de descontaminação de hidrocarbonetos, é necessário que se faça uma completa caracterização hidrogeológica da área contaminada, que se determine a magnitude e extensão da contaminação e que se demonstre que a pluma não irá migrar para regiões de risco potencial.

Para tanto, é necessário que se determine as taxas de migração e redução de tamanho da pluma por meio de estudos de campo e de laboratório. No entanto, se o processo natural de atenuação não evitar o deslocamento da pluma até locais de risco, tecnologias que aceleram a transformação dos contaminantes devem ser implantadas (CORSEUIL e MARINS, 1997).

Dentre as técnicas *ex situ* podem ser citadas a biopilha e o *landfarming*. A biopilha é uma técnica de biorremediação que envolve a construção de células de solo contaminado de forma a estimular a atividade microbiana aeróbia dentro de uma pilha através de uma aeração muito eficiente; a atividade pode ser aumentada pela adição de nutrientes N, P, K e umidade, observando-se desta forma uma completa degradação de hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas do solo (LEAHY & COLWELL, 1990).

Na biopilha a adição de nutrientes pode ser feita por meio de adubos químicos ou orgânicos. Já a aeração pode ser feita de forma positiva, insuflando ar no meio do solo, ou de forma negativa, por meio da aplicação de vácuo por meio de tubos de

aeração instalados no corpo da mesma. A operação da biopilha pode ser monitorada pelo controle do pH, umidade e temperatura do solo.

O uso de biopilha pode ser uma alternativa ambiental e econômica a outros sistemas de tratamento de solos contaminados *ex situ* como o co-processamento. Comparativamente, ela também oferece vantagens sobre o aterro, uma vez que ela elimina os contaminantes de forma eficiente e elimina a co-responsabilidade que o passivo do aterro ocasiona sobre o gerador de resíduos.

Segundo Freire et al. (2009) desde 1946, os microbiologistas isolam e identificam microrganismos capazes de degradar o petróleo, relacionando aqueles que conseguem utilizar os elementos degradados como fonte de carbono e transformando-os em biomassa.

Dentre as técnicas utilizadas em projetos de remediação ambiental uma das que apresenta considerável avanço quando aplicada é a Micorremediação, ou seja, o uso de fungos na ad sorção também de solo contaminado por compostos xenobióticos.

Os fungos realizam um trabalho considerado importante na natureza, degradando de celulose até polímeros. O uso de fungos em relação ao de bactérias para fim de biodegradação ainda é incomum, principalmente em países como o Brasil.

Segundo os estudos de Angelis (2009) com fungos negros na biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos há a confirmação da sua capacidade de degradar o benzeno (hidrocarboneto).

Das espécies fúngicas destinadas para este fim, destacaram-se 4 (quatro) culturas de fungos negros, sendo duas espécies de *Exophiala* e duas de *Cladophialophora*.

Este resultado mostrou que não apenas os hidrocarbonetos alifáticos suportam o crescimento dos fungos melanizados, mas também os aromáticos.

1.5.2. Bioestimulação

No contexto contemporâneo, é observado com frequência o emprego da bioestimulação de populações de microrganismos autóctones com o objetivo de aumentar as taxas de biodegradação em projetos de biorremediação (ATLAS, 1997).

Para se utilizar o processo de bioestimulação, deve-se demonstrar que existe no local contaminado uma população natural de microrganismos capazes de biodegradar os contaminantes presentes e que as condições ambientais são insuficientes para se obter altas taxas de atividade microbiológica dessa população.

Certificar-se das propriedades físicas e químicas de amostras do local podem revelar as limitações impostas à atividade microbiológica, a qual pode então ser modelada para indicar os fatores críticos limitantes (RAMASWAMI e LUTHY, 1997).

Algumas limitações naturais comuns à biodegradação de poluentes são: altos níveis de concentração de poluentes, baixa disponibilidade de oxigênio, pH desfavorável, falta de nutrientes minerais, baixa umidade e temperaturas desfavoráveis. Uma variedade de métodos que modificam as condições ambientais pode ser utilizada para melhorar as taxas das atividades biodegradadoras da população microbiológica autóctone.

Uma vez que as condições naturais limitantes são corrigidas, a distribuição natural existente de microrganismos permite, em muitos casos, um enriquecimento espontâneo e apropriado dos mesmos. A disponibilidade de oxigênio molecular tem um profundo efeito na biodegradação de vários compostos. Limitação de oxigênio é

um problema frequente na biorremediação “*in situ*” de hidrocarbonetos e outros poluentes que são biodegradados em condições aeróbias.

O fornecimento de oxigênio para o subsolo pode ser efetuado da seguinte forma: uso de difusores de ar comprimido (fornecce oxigênio de 8-10 ppm); uso de oxigênio puro (pode ser anti econômico); adições de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (BROWN et al., 1994; THOMAS et al., 1987; YANIGA e SMITH, 1984). Para evitar a formação de bolsão de gás e a toxicidade microbíologica, a concentração prática de peróxido de hidrogênio na água injetada é mantida aproximadamente em 100 ppm (BROWN et al., 1994; YANIGA e SMITH, 1984).

Estes microrganismos aeróbios têm demonstrado capacidade em oxidar compostos halogenados como os monos e poliaromáticos halogenados. Enquanto a disponibilidade de oxigênio pode limitar severamente a biodegradação de hidrocarbonetos, outros compostos são mais rapidamente degradados sob condições anaeróbias.

A concentração de vários nutrientes também pode limitar as taxas de biodegradação. Os microrganismos necessitam dos macronutrientes para incremento de biomassa e para sintetizar componentes celulares, como o nitrogênio para aminoácidos e enzimas, o fósforo para o ATP (Adenosina Trifosfato) e o DNA (Ácido Desoxirribonucléico), enxofre para algumas proteínas e coenzimas, cálcio para estabilizar a parede celular e magnésio para estabilizar os ribossomos (MARIANO, 2006).

Desta forma, a disponibilidade desses nutrientes na área contaminada é um fator crítico para a biodegradação. Diversos estudos estão avaliando a utilização de fertilizantes de liberação lenta (encapsulados), como uma forma de bioestímulo, para

fornecer as concentrações de nutrientes necessárias ao processo de biorremediação.

Esses produtos são frequentemente utilizados para diferentes cultivares agrícolas e fornecem nutrientes para as culturas durante todo o seu ciclo de crescimento. Sob condições onde a deficiência de nutrientes limita a biodegradação dos hidrocarbonetos, os efeitos benéficos da fertilização com esses nutrientes têm sido demonstrados (PRITCHARD e COSTA, 1991).

De acordo com Corseuil (1994), outro fator que deve ser considerado como limitante da biorremediação é a presença de biomassa autóctone insuficiente para a degradação dos contaminantes. Baixas populações de microrganismos tipicamente presentes em sistemas subsuperficiais podem resultar em significantes períodos de retardos antes do início mensurável da biodegradação, mesmo em condições favoráveis de oxigênio e nutrientes.

1.5.3. Bioaumento (“*bioaugmentation*”)

A introdução de microrganismos não indígenos (alóctones) pode ser considerada em locais, onde após a contagem das bactérias heterotróficas totais e fungos foi identificada uma insuficiência de microrganismos indígenos (autóctones) para a biodegradação do resíduo perigoso em questão, mesmo após a tentativa da bioestimulação (SPILBORGHES, 1997).

O bioaumento é um processo de biorremediação que utiliza microrganismos alóctones muitas vezes encontrados em produtos biotecnológicos comercializados. Esse processo é necessário quando um local contaminado não possui ou possuem

em quantidades insuficientes os micro-organismos necessários para que o processo de degradação ocorra.

Assim, essa técnica tem como objetivo acelerar ou estimular a biodegradação através da intensificação do crescimento da microbiota e também pela otimização do ambiente em questão. O bioaumento, quando bem utilizado, pode acelerar a biodegradação do contaminante, devendo, entretanto, serem considerados segundo os aspectos descritos a seguir.

Leavitt e Brown (1994) fizeram um estudo comparativo entre a bioestimulação e o bioaumento para um caso de tratamento de solo contaminado com óleo cru, empregando, em um caso, microrganismos autóctones e, no outro, cultura comercial com mistura recomendada de nutrientes.

O resultado encontrado foi que, para algumas aplicações, a bioestimulação de microrganismos autóctones é a melhor escolha, considerando custo e desempenho. Bento et al. (2003) avaliou a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em solos contaminados com óleo diesel por meio da biorremediação intrínseca, bioestimulação e bioaumento.

O bioaumento apresentou a maior degradação e a biorremediação intrínseca foi mais efetiva do que a bioestimulação. O melhor desempenho para a biorremediação do solo contaminado com diesel foi obtido quando foram adicionados microrganismos pré-selecionados do próprio ambiente contaminado.

Segundo a Applied Biotreatment Association (APS, 1989 e 1990) o bioaumento não tem se mostrado necessário nem útil para tratamento de locais contaminados com

hidrocarbonetos de petróleo, pois, estes locais já apresentam populações suficientes de microrganismos autóctones capazes de biodegradar essas substâncias.

Atualmente várias misturas comerciais de microrganismos são vendidas com esse objetivo, contudo, a baixa eficiência desse processo e o alto custo não justificam essa prática. A utilização de produtos biotecnológicos não deve ser interpretada como a solução de todos os problemas de poluição, sendo que os processos convencionais, como os já estabelecidos, devem ser os mais utilizados quando o contaminante é degradável e não tóxico.

Esta biotecnologia está sendo desenvolvida com vista aos contaminantes recalcitrantes e complexos, como organoclorados e pesticidas, ou casos específicos onde um resultado mais rápido é necessário (SPILBORGHS, 1997; MACHADO, 1998; SILVA, 1999 e MATHEUS, 2003).

1.5.4. O Uso de Biosurfactantes na Remediação de Áreas Contaminadas

O poder de adsorção de hidrocarbonetos derivados de petróleo a partículas de solo constitui um dos obstáculos à biorremediação, o que dificulta a remoção e/ou degradação desses compostos. Hidrocarbonetos são compostos de difícil degradação no ambiente.

Os compostos de origem microbiana que possuem as propriedades surfactantes são denominados biosurfactantes e constituem um grupo heterogêneo de moléculas superfície ativas. Os biosurfactantes são moléculas anfipáticas com afinidades hidrofílicas e hidrofóbicas que atuam reduzindo a tensão interfacial e superficial entre as fases fluidas com diferentes graus de polaridade, formando emulsões

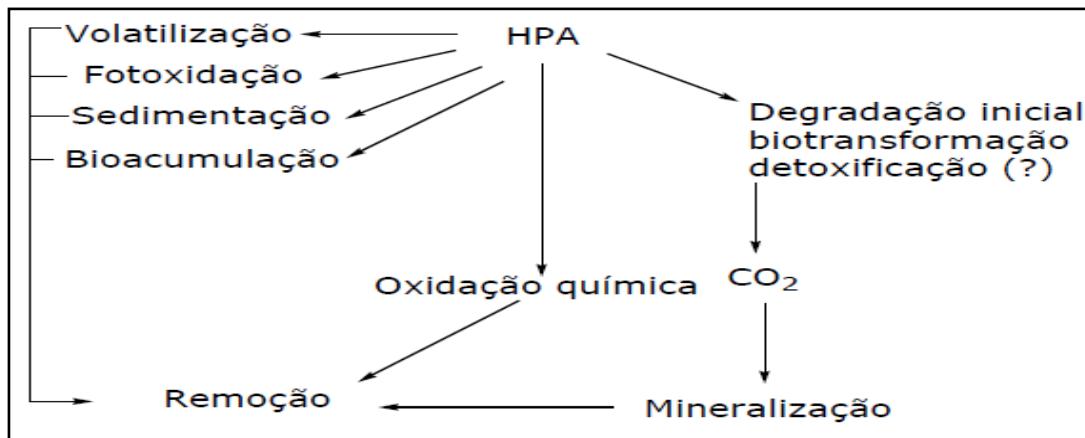
estáveis e são capazes de aumentar a solubilidade em água facilitando a remoção desses poluentes hidrofóbicos do meio ambiente.

Ao mesmo tempo, são produtos biotecnológicos produzidos por microrganismos amplamente utilizados em vários setores industriais e na agricultura devido seu modo de ação e baixa toxicidade. São subprodutos metabólicos, pois são sintetizados por diversos microrganismos entre bactérias, fungos filamentosos e leveduras. O biosurfactante produzido por *Bacillus subtilis*, conhecido como surfactina é um exemplo deles (Montagnolli, 2009).

Segundo Montagnolli (2009) os biosurfactantes são capazes de emulsificar hidrocarbonetos por meio do aumento da solubilidade destes em água e da redução da tensão superficial. Eles aliam a capacidade dispersante à minimização dos impactos ambientais facilitando o desprendimento dessas substâncias oleosas das partículas do solo.

1.6. A Biorremediação dos Hidrocarbonetos de Petróleo no Solo

As condições para a biodegradação de compostos orgânicos no solo são mais favoráveis em camadas superficiais devido à maior quantidade de oxigênio e nutrientes disponíveis aos microrganismos. Segundo CERNIGLIA (1992) o processo da biodegradação do petróleo pode ser representado da seguinte forma:



Quadro 2 : Rotas de Degradação dos HPA.

Fonte: CERNIGLIA (1992).

Durante a biodegradação o valor do pH diminui devido à produção de ácidos orgânicos intermediários e de CO₂ (MATTNEY, 1994). Os metabólitos formados a partir da biodegradação dos HPAs¹², como os ácidos carboxílicos e os compostos fenólicos, podem interagir quimicamente com a fração orgânica do solo e serem incorporados no material húmico, formando ligações residuais.

A probabilidade de que os compostos sejam biodegradados de forma aeróbia ou anaeróbia depende da natureza e complexidade do composto e de fatores ambientais. Os compostos orgânicos na forma reduzida tendem a ser mais susceptíveis à biodegradação aeróbica que os compostos que estão na forma oxidada, sendo estes mais susceptíveis a biodegradação anaeróbia (KNOX et al., 1993).

A hidrólise dos compostos orgânicos ocorre mesmo na ausência da biodegradação e produz compostos susceptíveis de biodegradação posterior (KNOX et al., 1993). As reações de hidrólise alteram as propriedades físicas e químicas dos compostos,

¹² HPAs - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos- representam uma classe de carcinógenos químicos formados durante a combustão incompleta de material orgânico, como a queima de óleo ou madeira.

modificando sua mobilidade e comportamento no solo (SENESI, 1993). A hidrólise é influenciada por processos bióticos e abióticos.

A hidrólise biótica é afetada pela biomassa e pela concentração de enzimas específicas do processo. Fatores abióticos da solução aquosa como pH, temperatura, matéria orgânica dissolvida, íons metálicos, teores de umidade influenciam a taxa de hidrólise (KNOX et al., 1993).

Muitos microrganismos são capazes de degradar os hidrocarbonetos de petróleo. Alguns são capazes de degradar hidrocarbonetos alifáticos e cílicos, outros aromáticos e alguns conseguem metabolizar ambos (ATLAS, 1981). Moléculas com estruturas mais complexas, contendo ramificações e anéis aromáticos são degradados por um número menor de micro-organismos e com uma taxa de degradação menor, se comparadas com moléculas de estrutura mais simples (ROSA, 2006).

Os HPAs, que possuem alto peso molecular, são degradados mais lentamente que moléculas de baixo peso molecular. Todavia, sua degradação pode ser otimizada quando há outra fonte de carbono e energia para servir de substrato para os microrganismos. Desse modo, o poluente pode ser co-metabolizado¹³ pelos microrganismos deixando de ser a principal fonte de nutriente e passando a ser metabolizado junto com a fonte principal. Segundo McCutcheon & Schonoor, (2003) a adição de cometabolitos resulta na biodegradação de HPAs de alto peso molecular.

¹³ Co-metabolizado - consiste na ocorrência da degradação de um composto somente na presença de outro composto orgânico, que serve como indutor dos genes necessários ou como fonte principal de energia (MCCARTY, 1987).

De acordo com Cury (2002) os valores de respiração basal do solo (RBS)¹⁴ se relacionam diretamente com o número mais provável de bactérias heterotróficas aeróbias e que há maior atividade microbiana no ponto mais contaminado. O petróleo, por sua complexidade, não é totalmente degradado por uma única espécie de microrganismo. A degradação é realizada por um consórcio de espécies de microrganismos e sua ampla capacidade enzimática (LEAHY & COLWELL, 1990).

Para a análise do solo, há que se proceder a coleta das amostras fora da região das raízes das plantas, porque a proximidade e a influência da zona radicular, assim como a densidade das raízes, são capazes de afetar os resultados da rizodegradação ou da fitoestabilização (ANDRADE et al., 2007).

1.7. Fitorremediação

A Fitorremediação é um processo natural que utiliza plantas (herbáceas, arbustivas, arbóreas, dentre outras) para mitigar, reduzir e até eliminar a poluição no ar, na água e no solo. A biodiversidade das plantas permite um amplo espectro de ação sobre uma grande variedade de contaminantes.

A palavra *phytoremediatio*n é empregada para denominar a tecnologia em vários países de língua inglesa e tem como sinônimos os termos: *botanical-bioremediation* e *green-remediation*, sendo denominada como o uso de plantas e seus micro-organismos associados para o tratamento de solo, água ou ar contaminado. Considera-se ainda, uma tecnologia emergente com potencial para tratamento eficaz de uma larga escala de poluentes orgânicos e inorgânicos (ANDRADE et al., 2007).

¹⁴ Respiração Basal do Solo (RBS) - A respiração basal do solo é definida como a soma total de todas as funções metabólicas nas quais o CO₂ é produzido. As bactérias e os fungos são os principais responsáveis pela maior liberação de CO₂ via degradação da matéria orgânica (MO). A RBS possui uma estreita relação com as condições abióticas do solo, entre elas a umidade, temperatura e aeração. (EMBRAPA – site: <http://www.cnpab.embrapa.br/publicacoes/download/cot099.pdf>).

A habilidade de degradação biológica ou da extração do contaminante por plantas depende de alguns fatores, o que pode, muitas vezes, limitar a técnica. Concentração e estrutura do contaminante, pH, presença de compostos inibitórios e toxicidade são os fatores que podem afetar a biodegradação ou a extração por vegetais (CERNIGLIA, 1992).

Quando a utilização de organismos vivos torna-se a principal responsável pela remediação, denomina-se remediação natural ou biológica.

A Fitorremediação é um processo natural que utiliza plantas (herbáceas, arbustivas, arbóreas, dentre outras) para mitigar, reduzir e até eliminar a poluição no ar, na água e no solo. A biodiversidade das plantas permite um amplo espectro de ação sobre uma grande variedade de contaminantes.

A palavra *phytoremediati*ón é empregada para denominar a tecnologia em vários países de língua inglesa e tem como sinônimos os termos: *botanical-bioremediation* e *green-remediation*, sendo denominada como o uso de plantas e seus micro-organismos associados para o tratamento de solo, água ou ar contaminado. Considera-se ainda, uma tecnologia emergente com potencial para tratamento eficaz de uma larga escala de poluentes orgânicos e inorgânicos (ANDRADE et al., 2007).

Na língua portuguesa, a palavra é grafada como fitorremediação. É uma alternativa aos métodos convencionais de bombeamento e tratamento da água, ou remoção física da camada contaminada de solo, sendo vantajosa principalmente por apresentar potencial para tratamento *in situ* e ser economicamente viável. Além disso, após extrair o contaminante do solo, a planta armazena-o para tratamento subsequente, quando necessário, ou mesmo metaboliza-o, podendo, em alguns casos, transformá-lo em produtos menos tóxicos ou mesmo inócuos.

A destoxificação por meio das plantas pode ser empregada em solos contaminados por substâncias inorgânicas e/ou orgânicas como metais pesados (Pb, Zn, Ni, Hg, Se), elementos radioativos (Urânio, Césio e Strôncio), hidrocarbonetos de petróleo, agrotóxicos (pesticidas e herbicidas, bentazona, compostos clorados), explosivos, solventes clorados e subprodutos tóxicos de indústrias.

Embora ainda incipiente no Brasil, existem estudos sobre algumas espécies agrícolas cultivadas e espécies silvestres ou nativas da própria área contaminada, com o objetivo de selecionar espécies eficientes na fitorremediação do solo. A fitorremediação pode ainda, ser considerada como a remoção de elementos contaminantes por meio de plantas.

A técnica se vale do uso dessas “ferramentas naturais” para retirar poluentes não somente dos solos, mas também das águas. Esta área de estudo, embora não seja nova, tomou impulso no início do século XXI, quando se verificou que a zona radicular das plantas apresenta a capacidade de biotransformar moléculas orgânicas exógenas. A rizosfera, como é denominada esta zona, tem sido desde então estudada por sua importante função de utilizar moléculas poluentes como fonte de nutrientes para os diversos microrganismos que co-habitam nesta região.

Segundo Accioly & Siqueira (2000) a Fitorremediação envolve o emprego de plantas, sua microbiota associada e de amenizantes (corretivos, fertilizantes, matéria orgânica etc.) do solo, além de práticas agronômicas que, se aplicadas em conjunto, removem, imobilizam ou tornam os contaminantes inofensivos ao ecossistema. O sistema é dimensionado de acordo com as condições encontradas como, área disponível, grau de contaminação, fonte de poluição, etc. Seu mecanismo de ação é baseado na combinação de plantas e substratos (areia, solo ou cascalho) no qual,

de forma natural e sob condições ambientais adequadas, ocorre a formação de biofilme, que agregam uma população variada de microrganismos.

Estes microrganismos, juntamente com as plantas, com os substratos e em condições ideais de umidade e temperatura, promovem a extração ou correção natural do poluente. Quando comparada com técnicas tradicionais como bombeamento e tratamento, ou remoção física da camada contaminada, a fitorremediação tem sido considerada vantajosa, principalmente por sua eficiência na descontaminação, tratamento de grandes áreas e pelo baixo custo (PERKOVICH et al., 1996; CUNNINGHAN et al., 1996).

Muitas pesquisas têm difundido a utilização de plantas na fitorremediação de agrotóxicos (ANDERSON & COATS, 1995; CUNNINGHAM et al., 1996; FERNANDEZ et al., 1999; VOSE et al., 2000; PIRES et al., 2001). Em geral, é mais difícil trabalhar com contaminantes orgânicos, em razão da diversidade molecular, da complexidade de análise e das constantes transformações a que estão sujeitos, em comparação a contaminantes inorgânicos (PIRES et al., 2003).

As plantas diferem entre si quanto à capacidade de absorção de nutrientes e os solos, por sua vez, diferem entre si na sua cessão de nutrientes para as plantas. Na condução de análise de amostra de solo deve-se ter atenção e cautela, pois se pode estar amostrando uma parte do solo e a planta pode estar utilizando outra parte que apresenta um teor, em nutrientes, não representado na amostra (RESENDE, 2005).

Um dos mais importantes fatores determinantes da produtividade do solo é o processo de aeração. A respiração adequada de raízes requer que o solo seja aerado, ou seja, que a troca de gases entre o ar do solo e a atmosfera ocorra em

uma taxa que evite a deficiência de O₂ e o excesso de CO₂ na zona radicular, comumente denominada de rizosfera.

As propriedades do solo influenciam diretamente o processo de fitorremediação determinando a disponibilidade de água, ar e nutrientes, fatores que podem inibir ou estimular o crescimento e desenvolvimento das plantas e microrganismos responsáveis pela degradação do contaminante (ROSA, 2006).

O sistema é dimensionado de acordo com as condições encontradas como, área disponível, grau de contaminação, fonte de poluição, etc. Seu mecanismo de ação é baseado na combinação de plantas e substratos (areia, solo ou cascalho) onde, de forma natural e sob condições ambientais adequadas, ocorre a formação de biofilme, que agregam uma população variada de microrganismos.

1.7.1. Mecanismos Utilizados na Fitorremediação

A fitorremediação pode ser classificada, dependendo do mecanismo e da técnica a ser empregada, da natureza química ou da propriedade do poluente. O uso de plantas destina-se à redução dos teores de contaminantes a níveis seguros e compatíveis com a proteção humana, ou a impedir/dificultar a disseminação de substâncias nocivas ao meio ambiente (ANDRADE et al., 2007).

A utilização da fitorremediação é baseada na seletividade, natural ou desenvolvida, que algumas espécies exibem a determinados tipos de compostos ou mecanismos de ação. Esse fato é de ocorrência comum em espécies agrícolas e daninhas, tolerantes a certos herbicidas.

A seletividade deve-se ao fato de que os compostos orgânicos podem ser translocados para outros tecidos da planta e subsequentemente volatilizados;

podem ainda sofrer parcial ou completa degradação ou ser transformados em compostos menos tóxicos, especialmente menos fitotóxicos, combinados e/ou ligados a tecidos das plantas (compartimentalização) (Accioly & Siqueira, 2000; Scramin et al., 2001).

Os metais pesados, por exemplo, são mais facilmente quantificados e raramente formam metabólitos intermediários no solo, como ocorre na biodegradação dos contaminantes orgânicos (Cunningham et al., 1996). Assim, a fitorremediação pode ser compreendida em, como descrito abaixo e no Quadro 3, em seguida:

A Fitoextração envolve a absorção do xenobiótico pelas raízes, contidos no solo, água ou ar, os quais nelas são armazenados ou transportados e acumulados nas partes aéreas da planta, sem, no entanto, degradá-los. Com isso facilita-se o posterior descarte do material. As espécies são plantadas e, posteriormente colhidas com a intenção de permitir que o local fique isento das substâncias tóxicas.

O destino da biomassa obtida é dependente do seu aproveitamento, da espécie cultivada, da sua capacidade de bioacúmulo e o risco ambiental apresentado. Conforme a aplicação, a biomassa do vegetal pode ser: incinerada, depositada em aterro, co-processada e até na fabricação de móveis e fibras.

Esta técnica é muito empregada na remediação de metais. Segundo (LASAT, 2000) esta técnica faz uso de plantas hiperacumuladoras que podem acumular metais em níveis até cem vezes superiores a uma planta comum, a exemplo da espécie Girassol (*Helianthus annuus*). Por meio da fitoextração utiliza-se também a técnica da Rizofiltração¹⁵.

¹⁵ Rizofiltração – é a técnica que emprega plantas terrestres para absorver, concentrar e/ou precipitar os contaminantes de um meio aquoso, particularmente metais pesados ou elementos radioativos,

A Fitotransformação ou Fitodegradação é uma técnica utilizada na remediação de contaminantes orgânicos, onde essas substâncias são degradadas ou mineralizados dentro das células vegetais por enzimas específicas (nitroreduases, desalogenases e lacases, como exemplo). A assimilação e degradação de metanos, etanos, propanos, butanos e pentanos é um atributo de plantas como: feijão (*Phaseolus coccineus L.*), milho (seedlings), uva, noz e pêra. A trajetória geral de degradação, seguida por esses vegetais, para converter n-alcanos em produtos não tóxicos pode ser escrita (ESQUEMA 1): (DURMISHIDZE, 1977):

n-alcanos → alcóois primários → ácidos graxos → acetil-CoA → vários compostos

Esquema 1: Trajetória geral de degradação de contaminantes orgânicos.
Fonte: DURMISHIDZE, (1977).

A Fitovolatilização é uma técnica utilizada pelos vegetais e/ou associação com micro-organismos a eles associados que auxiliam a remover os poluentes do meio a partir da sua volatilização. Sendo absorvidos, os poluentes podem passar por diversos processos metabólicos internos, sendo liberado a partir da superfície das folhas. Neste procedimento alguns íons de elementos dos subgrupos II, V e VI da tabela periódica (mercúrio, selênio e arsênio), são absorvidos pelas raízes, convertidos em formas não tóxicas e depois liberados na atmosfera.

Wiltse et al. (1998) observaram queimaduras nas folhas de plantas de alfafa que cresciam em solo contaminado por óleo cru de petróleo. Os autores sugeriram que um composto não identificado do solo contaminado (provavelmente um HPA) estava sendo translocado por meio da planta e transpirado para a atmosfera.

através de seu sistema radicular. Ela difere da fitoextração porque acumulam contaminantes apenas nas raízes e faz uso de técnicas hidropônicas de crescimento para as plantas. Essa técnica é útil para separar metais em água e é geralmente aplicada em condições de baixa concentração de contaminantes em água (ANDRADE et al., 2007).

As queimaduras das folhas desapareceram gradualmente, indicando que os contaminantes responsáveis por esse efeito já tinham se dissipado. Outra forma de fitovolatilização ampara-se no controle hidráulico ou barreira hidráulica¹⁶, empregado na contenção de contaminantes. Dentre as vantagens destes processos, cita-se a remoção do contaminante do sistema.

A Fitoestimulação é uma técnica utilizada para estimular a atividade de biodegradação microbiana mediante exsudatos radiculares e/ou fornecimento de tecidos vegetais, a partir da presença de plantas. Dessa forma, as raízes em crescimento mudam as condições do solo aumentando sua aeração, ajustando sua umidade, produzindo exsudatos. A partir dos exsudatos¹⁷, da planta os microrganismos utilizam seus metabólitos como fonte de carbono e energia e, com isso, favorecem a biodegradação de contaminantes na rizosfera (rizodegração). O tipo de exsudato influí na interação com microrganismos.

Segundo Frick et al. (1999), as raízes da planta *red mulberry* (*Morus rubra*) tipicamente exsudam fenóis que auxiliam na criação de um ambiente favorável à degradação de PCBs (Policloreto de Bifenila) por promover o crescimento de microrganismos como *Alcaligenes eutrophus* H850, *Corynebacterium* SP MB1 e *Pseudomonas putida* LB 400, que degradam esse contaminante. Esta técnica limita-se a compostos orgânicos.

A Fitoestabilização é uma técnica que se apóia em fenômenos físicos, químicos e físico-químicos onde os xenobióticos são imobilizados e incorporados à lignina

¹⁶ Controle Hidráulico ou Barreira Hidráulica - algumas árvores de grande porte e que possuem raízes profundas, estendem suas raízes até a zona saturada onde alcançam a pluma de contaminação e assim, conseguem remover grandes quantidades de água do subsolo ou dos lençóis freáticos a qual é evaporada através das folhas. Os contaminantes presentes na água são metabolizados pelas enzimas vegetais, vaporizados junto com a água ou simplesmente aprisionados nos tecidos vegetais.

¹⁷ Exsudatos – substâncias liberadas pelas raízes das plantas: açúcares; aminoácidos; ácidos orgânicos; ácidos graxos; esteróides; fatores de crescimento; nucleotídeos e enzimas (nitrorreduases, desalogenases e lactases), que atuam na degradação de contaminantes no solo. (HINCHMAN et al., 1998).

(lignificação) da parede vegetal ou ao húmus do solo (humificação) precipitando os metais sob formas insolúveis, sendo posteriormente aprisionados na matriz (ACCIOLY & SIQUEIRA, 2000).

A fitoestabilização física decorre da presença de plantas que evitam a erosão superficial (eólica/hídrica) do solo e a lixiviação do poluente. A fitoestabilização química ocorre por meio de mudança química e/ou microbiológica da zona das raízes e pela alteração química do contaminante. Baseia-se na mudança da solubilidade e da mobilidade do metal e na dissolução de compostos orgânicos, por intermédio do pH do solo pela exsudação de substâncias pelas raízes ou mediante produção de CO₂.

Há uma tendência nas pesquisas para o desenvolvimento de plantas que produzam grande quantidade de massa nas raízes, capazes de imobilizar contaminantes sem transportá-los para a parte aérea. Esta metodologia vem sendo utilizado estritamente para a remediação de contaminantes inorgânicos, sendo pouco utilizada para contaminantes orgânicos.

Os contaminantes que permanecem no solo podem ser transformados a partir da ação de enzimas ou por microrganismos (colônias de bactérias ou fungos micorrízicos) associados simbioticamente com as raízes (MORENO & CORSEUIL, 2001). A eficácia da rizodegradação pode ser observada na revegetação de solos contaminados.

Segundo Fletcher (2000) o estudo da rizodegradação natural pode descrever tempo, espaço e eventos ecológicos críticos para o restabelecimento da vegetação em áreas contaminadas e revelar fatores importantes como tolerância da vegetação restabelecida, crescimento radicular e interações na rizosfera, níveis de

contaminantes e previsão de tempo para restauração da área. A rizodegradação de poluentes orgânicos foi demonstrada para vários compostos, ou mistura de compostos, como: hidrocarbonetos alifáticos, óleo combustível; misturas de hidrocarbonetos; hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; explosivos e organoclorados (ROSA, 2006).

Embora as plantas e os micro-organismos possam degradar independentemente um do outro hidrocarbonetos de petróleo, a literatura sugere que essa interação (o efeito rizosfera) é o principal mecanismo responsável pela degradação dos compostos petroquímicos. Na rizodegradação faz-se necessário contabilizar e identificar a população microbiana a fim de confirmar a biodegradação (ANDRADE et al., 2007).

A rizosfera além de dar proteção física, também possibilita melhor hidratação e um ambiente rico em exudatos, vitaminas, proteínas e outros substratos altamente nutritivos à microbiota.

Os Corredores Vegetais são as utilizações de matas ciliares ou áreas reflorestadas com o intuito de remediar e controlar a água subterrânea que se move no subsolo. Esses sistemas podem ser instalados para prevenir a migração de pluma contaminada e para degradar os contaminantes da pluma.

Os mecanismos para remediação incluem absorção de água, absorção do contaminante e metabolismo das plantas. Os corredores vegetais se assemelham a barreiras físicas e químicas permeáveis nas quais se trata a água percolante sem a extração das substâncias retidas (ANDRADE et al., 2007). Além de que, podem se incorporar os mecanismos de controle hidráulico, fitodegradação, rizodegradação, fitovolatilização e fitoextração.

PRINCIPAIS MECANISMOS UTILIZADOS NA FITORREMEDICAÇÃO				
Mecanismo	Processo	Meio	Parte Vegetal Utilizada	Contaminante
Fitoextração	Absorção e captura do contaminante sem degradá-lo.	Solo, água, ar	Raízes; partes aéreas;	Metais pesados, radionuclídeos
Rizofiltração	Absorção, concentração, contenção e/ou precipitação do contaminante	Aquoso a partir de técnicas hidropônicas	Acúmulo nas raízes e nas paredes celulares	Metais pesados, radionuclídeos (em baixa concentração)
Fitotransformação ou ou Fitodegradação	Degradação ou mineralização do contaminante nas células vegetais	Solo, sedimentos, pântanos, lençol d'água, aquíferos	Raízes; células dos tecidos	Compostos orgânicos, solventes clorados, fenóis, herbicidas
Fitovolatilização	Remoção do contaminante do meio e liberação no ar. Associação com micro-organismos.	Lençol d'água, solo, sedimentos, pântanos	Raízes; folhas	Solventes clorados, Metais pesados (Se, Hg, As)
Fitoestimulação	Estímulo à biodegradação microbiana	Solo. Liberação de exsudatos radiculares	Raízes;	Compostos Orgânicos
Fitoestabilização	Imobilização, contenção e incorporação à parede vegetal e ao húmus do contaminante.	Solo, sedimentos, pântanos	Raízes;	Compostos Inorgânicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn); pouco utilizados p/ orgânicos.
Rizodegradação	Transformação do contaminante; Associação com micro-organismos.	Solo, sedimentos, pântanos, lençol d'água	Raízes;	Compostos orgânicos
Controle / Barreira Hidráulica	Contenção, imobilização, vaporização do contaminante	Lençol d'água, aquíferos freáticos	Raízes; folhas; tecidos vegetais	Compostos orgânicos e Inorgânicos hidrossolúveis

Quadro 3: Principais mecanismos utilizados na Fitorremediação.

Fonte: Adaptado de: SILVA (2005).

1.8. Características das Espécies Vegetais para Uso na Fitorremediação

De acordo com Pires et al. (2003), antes da implantação de programas de fitorremediação, as características físico-químicas do solo e do contaminante devem ser conhecidas, bem como sua distribuição geográfica. Qualquer fator que venha a

interferir negativamente no desempenho das plantas fitorremediadoras deve ser controlado, mitigado ou minimizado, para favorecer sua atuação descontaminante.

É ainda desconhecido que as espécies vegetais que apresentem potencial para fitorremediação possuam algumas características que devam ser observadas como indicativos para sua seleção. Com base nas análises apresentadas pelos autores: Ferro et al. (1994); Cunningham et al.(1996); Perkovich et al.(1996); Newman et al. (1998); Accioly & Siqueira (2000), e Vose et al.(2000), essas características devem se aproximar:

- Elevada taxa de exsudação radicular;
- Alta resistência a pragas e doenças;
- Fácil aquisição ou multiplicação de propágulos;
- Fácil colheita, controle ou erradicação dentro da área contaminada;
- Capacidade de desenvolver-se bem em ambientes variados;
- Ocorrência natural em áreas poluídas;
- Boa capacidade de absorção, concentração e/ou metabolização e tolerância ao contaminante;
- Retenção do contaminante nas raízes, no caso da fitoestabilização, evitando a sua transferência para a parte aérea e consequentemente, sua manipulação e disposição;
- Possuir sistema radicular profundo, extenso, fibroso, denso, com grande concentração de raízes por metro cúbico;

- Alta taxa de crescimento e produção de biomassa;
- Alta capacidade transpiratória, especialmente em árvores e plantas perenes.

1.9. Potencialidades para o Uso da Fitorremediação

A fitorremediação apresenta elevado potencial de utilização, devido às vantagens que apresenta em relação às outras técnicas de remediação de contaminantes do solo. Com base nos relatos de Cole et al. (1995), Cunningham et al. (1996) e Vose et al. (2000), Rosa (2006) e Silva (2007) citam as vantagens:

- São eficientes na remediação de grande variedade de contaminantes nas: águas, solo e subsolo para grandes áreas com nível - baixo a médio - de contaminação;
- É um procedimento passivo;
- Mantém se as propriedades biológicas e físicas do solo. Em muitos casos, são melhoradas, a exemplo da estrutura, porosidade e infiltração;
- Há possibilidade de posterior reutilização do solo;
- Não havendo a necessidade de extração das plantas fitorremediadoras da área contaminada há a incorporação de matéria orgânica ao solo;
- A partir de determinadas espécies, pode-se produzir frutos para a produção de: biodiesel, fibras, móveis e aproveitamento energético; geração de energia;

- Há a fixação de nitrogênio atmosférico, no caso de leguminosas;
- As plantas ajudam no controle do processo erosivo, eólico e hídrico, evitando o carreamento de contaminantes para o solo e água e, dessa forma, reduzem a possibilidade de contaminação de ambientes aquáticos de natureza lêntica e lótica.
- O vegetal ajuda na redução do movimento descendente de água contaminada de camadas superficiais do solo para o lençol freático;
- É esteticamente agradável. As plantas promovem uma melhor visibilidade e paisagismo e podem ser cultivadas com mínimo distúrbio ambiental, evitando escavações e tráfego pesado de veículo e máquinas;
- Há a utilização de energia solar na realização da técnica e é menos invasiva;
- Há menor custo de implantação e manutenção em relação às técnicas tradicionalmente utilizadas que envolvem a remoção do solo para tratamento *ex situ*;
- Em grande parte dos casos, os equipamentos e suprimentos empregados no programa de fitorremediação são os mesmos utilizados na agricultura. Logo, quando a fitorremediação é implantada em áreas agrícolas, o custo deve ser ainda menor;
- Os compostos orgânicos podem ser degradados a CO₂ e H₂O e, a fonte de contaminação, removida. Em muitos casos, não há a

necessidade de retirada das plantas fitorremediadoras da área contaminada. Esta situação não é válida para metais pesados;

- O monitoramento em plantas é mais fácil de ser realizado do que em microrganismos;
- Há possibilidade de plantio e utilização consorciada de espécies em fitorremediação;
- A partir de observações de campo sobre plantas invasoras encontradas em sítios contaminados, podem-se selecionar espécies resistentes a xenobióticos e com alto grau de aplicação e uso em remediação;
- Há a possibilidade de se realizar o tratamento conjuntamente a procedimento físico-químico;
- A Fitorremediação possui grande probabilidade de aceitação pública.

Considerando esses fatores e o mais baixo custo esperado para a fitorremediação, ela pode ser usada em maior escala do que seria possível no caso de outros métodos.

1.10. Riscos e Inconvenientes para o uso da Fitorremediação

A técnica da fitorremediação não possui aplicabilidade universal e nem tão pouco consiste em um sistema de remediação perfeita. A viabilidade econômica e tecnológica de aplicação deste processo se relaciona com os aspectos positivos, citados anteriormente, mas também existem riscos e inconvenientes. Os inconvenientes, riscos e as limitações da fitorremediação para compostos orgânicos

em geral e para agrotóxicos, relatadas por Cunningham et al. (1996) e Macek et al. (2000):

- O tempo necessário para se obter resultados satisfatórios pode ser longo (usualmente mais de uma estação de crescimento, dependente do ciclo da planta);
- Pode haver dificuldade na seleção de plantas para fitorremediação, principalmente em relação à descontaminação de herbicidas de amplo espectro de ação ou em misturas no solo;
- O contaminante deve estar dentro da zona de alcance do sistema radicular do vegetal;
- O clima e condições edáficas, pH, salinidade podem restringir o crescimento de plantas fitorremediadoras;
- Elevados níveis de concentração do poluente e a presença de toxinas devem estar dentro dos limites de tolerância da planta a ser utilizada, pois os mesmos podem causar a toxicidade, inibir, adiar, favorecer e impedir: a germinação, crescimento em altura, re-plantio ou sobrevivência de plantas e micro-organismos no sítio contaminado e produção de biomassa. Por outro lado, pode-se verificar um maior incremento no diâmetro à altura do colo (DAC);
- Na fitorremediação de poluentes orgânicos, as plantas podem metabolizar os compostos, o que não quer dizer que eles serão completamente mineralizados. Em alguns casos, os metabólitos podem ser mais problemáticos do que os compostos originais;

- Há a possibilidade dos vegetais, se ingeridos partes ou o seu todo, entrarem na cadeia alimentar, de acordo com o local e com a espécie cultivada. Não sendo, portanto, recomendado o uso de espécies comestíveis;
- Há a necessidade de disposição da biomassa vegetal, quando ocorre a fitoextração de poluentes não-metabolizáveis ou metabolizados a compostos que também são tóxicos;
- Há a possibilidade de que a planta fitorremediadora utilizada possa vir a se tornar uma planta daninha;
- Melhoria nas condições do solo pode ser requerida, incluindo a quelação do contaminante para facilitar sua absorção pelas plantas, devido à quebra de pontes de ligação com partículas do solo;
- Muitas espécies selecionadas para fitorremediação permaneceram com sua capacidade reprodutiva.

Apesar de existirem limitações, os benefícios apresentados pela fitorremediação a tornam uma técnica promissora. Contudo, ela requer ação conjunta de profissionais de diversas áreas, no intuito de identificar espécies capazes de atuar na descontaminação de solos, principalmente em condições edafoclimáticas brasileiras.

1.11. A adubação do Solo durante a Fitorremediação

As exigências nutricionais variam de espécie para espécie em plantas e microrganismos, ou seja, a quantidade adequada de nutrientes a ser adicionada deve considerar fatores como espécie e condições edafoclimáticas que iram

influenciar o comportamento dos fertilizantes no solo. A adição de fertilizantes ao solo contaminado auxilia o crescimento das plantas e maximiza a atividade microbiana capaz de degradar contaminantes.

O grau de mineralização dos hidrocarbonetos no solo aumenta em resposta à adição de fertilizantes e que níveis baixos de nitrogênio e fósforo no solo limitam o crescimento das plantas e dos microrganismos. Foi observado que a adição de nitrogênio aumentou a biorremediação de HPAs em solos e na água (LIN & MENDELSSOHN, 1998; CHURCHILL et al., 1995; GLASER, 1991). Segundo Hutchinson et al., (2003), a adição de minerais para otimização do processo de fitorremediação deve atender as necessidades das plantas e dos microrganismos.

Cookson (1995) e Hutchinson et al. (2001) sugerem uma adição de carbono: nitrogênio: fósforo (N:P:K) na proporção de 100:10:1 mg kg⁻¹ de solo para uma contaminação com HPAs a 30 cm de profundidade. A concentração de aproximadamente 600 mg kg⁻¹ de N, P e K foi considerada suficiente para suprir as necessidades nutricionais da espécie Brachiaria brizantha e o crescimento dos microrganismos em um solo com 5% de petróleo (MERKL et al., 2005).

A aplicação de nutrientes em excesso, não obstante, não beneficia a biorremediação, pois as comunidades microbianas do solo irão utilizar os nutrientes para acelerar a produção de biomassa a partir do carbono disponível no solo com pouco uso do carbono do contaminante (MCCUTCHEON & SCHNOOR, 2003).

Segundo Merkl et al. (2005), o pH é um parâmetro que pode ser manejado pela calagem para aumentar consideravelmente a atividade de microrganismos e, portanto a degradação do petróleo em solos tropicais. Em áreas com baixa pluviosidade ou regime de chuvas mal distribuído, o uso da irrigação é recomendado

para implantação e manutenção da fitorremediação, visto que a água é um fator indispensável ao processo.

1.12. A Fitorremediação de Hidrocarbonetos de Petróleo

As plantas são utilizadas com sucesso na remediação de produtos do petróleo ricos em BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xileno), que são rapidamente degradados em presença de oxigênio e possuem boa disponibilidade aos vegetais e micro-organismos em função de sua relativa solubilidade, atuando como doadores primários de elétrons para muitas bactérias (ANDRADE et al., 2007).

Contudo, os compostos grandes e lipofílicos, como os HPAs (naftaleno, antraceno, benzopireno) de quatro a cinco anéis benzênicos, são mais difíceis de serem degradados. A remediação desses compostos é dificultada por sua baixa disponibilização ao contato e absorção, o que resulta de sua adsorção em matérias orgânicas e argilas, assim como de sua limitada habilidade em passar através da membrana celular de plantas e micro-organismos (FRICK et al. 1999).

Para certas características das plantas e condições ambientais, a absorção radicular de xenobióticos da água está diretamente relacionada ao logaritmo do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}^{18}) do composto. Em geral, os compostos orgânicos de média hidrofobia (K_{ow} entre 0,5 e 3,0) podem estar sujeito à fitodegradação. De acordo com Frick et al. (1999) e Rosa (2006), várias espécies de plantas foram reconhecidas como detentoras de potencial para fitorremediação de hidrocarbonetos de petróleo.

¹⁸ K_{ow} (coeficiente de distribuição n-octanol-água) - é um coeficiente de distribuição sem dimensão, fácil de se determinar ou de se calcular a partir da estrutura do composto, que informa a relação das concentrações de um produto químico em um sistema de duas fases de n-octanol e água. Um K_{ow} alto significa forte hidrofobia e uma forte tendência para a sorção na matriz de solo orgânica.

Como exemplos, citam-se: Soja (*Glycine Max*); Sorgo (*Sorghum bicolor*); Feijão (*Phaseolus vulgaris L.*); Big bluestem (*Andropogon gerardii*); Braquiária (*Brachiaria brizantha*), Girassol (*Helianthus annus*) e Mamona (*Ricinus communis*).

Segundo Aprill e Sims (1990) em seus experimentos com gramíneas em solo arenoso e impregnado com hidrocarboneto no Canadá, quanto mais solúvel o composto em água, maior será sua degradação no sistema solo-planta.

A atividade microbiana aumenta a disponibilidade de água e nutrientes na rizosfera e produz substâncias reguladoras de crescimento e antibióticos que inibem o crescimento de patógenos no solo. Estes fatores favorecem o crescimento e desenvolvimento das plantas promovendo a otimização do processo de fitorremediação (ROSA, 2006).

Fungos auxiliam na transferência de água e nutrientes (nitrogênio, fósforo e micronutrientes) do solo que não estão acessíveis à planta e é nutrido por esta com carbono orgânico (em geral, sob a forma de sacarose). Eles são um grupo de organismos importante para a fitorremediação de petróleo em solos tropicais, devido a sua tolerância à seca, ao pH baixo e à deficiência de nutrientes (MERKL et al. 2005).

Também são importantes na decomposição de compostos orgânicos e no ciclo do carbono no ambiente (MEHARG & CAIRNEY, 2000). Existem no meio terrestre saprófitas de vida livre ou em associações simbióticas com a vegetação e raízes (micorrizas). Segundo estudos realizados por Cerniglia (1997) e Novotny et al. (2000), demonstrou-se que a espécie fúngica *Phanerochaete chrysosporium* metabolizou PCBs e HPAs usando lignina peroxidase resultando a quinona, como produto.

As raízes promovem uma melhora na estrutura do solo e um aumento na área de superfície de interação com os microrganismos. Elas se envolvem na assimilação de cátions e anions e na excreção de substâncias orgânicas e inorgânicas que resultam em um sistema químico dinâmico.

Em resposta à quantidade de nutrientes disponíveis no solo, o sistema radicular pode alterar o pH da solução do solo, o potencial de oxidação e a redução de compostos na rizosfera (ROSA, 2006). As plantas excretam entre outros, aminoácidos, ácidos carboxílicos, carboidratos, derivados de ácidos nucleicos e enzimas (ALEXANDER, 1977).

Estes compostos promovem o aumento da comunidade microbiana na rizosfera e consequentemente ocorre um aumento na degradação de substâncias orgânicas, além de promoverem a floculação da argila no solo e a solubilização de metais formando quelatos.

As propriedades do sistema radicular são importantes para a fitorremediação e consistem em: elongação, área de superfície, massa, profundidade de penetração, quantidade e composição de matéria orgânica e exudatos, proliferação de raízes capilares e associações com fungos e bactérias. Estas propriedades são influenciadas pelos fatores abióticos: ar, temperatura do ambiente e do solo, disponibilidade de água, concentração de nutrientes, propriedades do solo e também pela espécie do vegetal utilizado.

Reportando- nos a Smith et al. (1989), o crescimento da parte aérea da planta pode ser reduzido como efeito ao estresse do sistema radicular perante o hidrocarboneto, afetando desta forma a produção de biomassa da planta. Uma variável importante que sugere o potencial para uso de uma espécie na fitorremediação é o

desenvolvimento do sistema radicular, pois se na presença do contaminante as raízes são afetadas, o metabolismo da planta fica comprometido.

Segundo observações de Hernandez-Valencia & Mager (2003) a biomassa longitudinal da raiz de braquiária crescida em solo contaminado com petróleo boliviano ficava reduzida, e em consequência, o volume de solo em contato com a zona da rizosfera e a profundidade atingida pela raiz também ficam reduzidos (Merkl et al., 2004a).

Segundo Hernandez-Valencia & Mager (2003), quando esta película de óleo cobre as raízes ela altera a absorção de água e nutrientes. No caso de haver penetração de hidrocarbonetos nos tecidos das plantas pode-se haver um dano à membrana das células e causar perda de conteúdo celular, bloqueando os espaços intercelulares e a redução do transporte de metabólitos e, assim como as taxas de respiração e fotossíntese.

A redução de biomassa pode ser atribuída à redução de assimilados transportados para crescimento da planta (XU & JOHNSON, 1995).

1.13. Fichas Botânicas das Espécies Utilizadas na Parte Experimental

Neste estudo, no que tange à fitorremediação, foram utilizadas as seguintes espécies, descritas nas fichas abaixo:



FICHA BOTÂNICA – TAMBOR 1	
Nome comum	Girassol
Nome científico	<i>Helianthus annus</i>
Família	Compositae
Origem	América do Norte
Ciclo/ desenvolvimento	Dicotiledônea anual
Exigências	É pouco sensível a baixas temperaturas e a períodos de estiagem
Valor econômico	Constitui-se em uma das quatro maiores fontes de óleo vegetal comestível do mundo.
Potencial p/ fitorremediação	Tolerante a solos contaminados com concentrações inferiores a 6% de petróleo.
Observações	A palavra <i>Helianthus</i> significa "flor do sol", o que explica sua imponência e porte majestoso. Além de bonita, a planta é utilíssima, pois do girassol tudo é aproveitado - desde as sementes, até as flores e os ramos. Nos últimos anos, o girassol ganhou destaque como planta ornamental. O desenvolvimento de variedades com tamanho reduzido - os mini-girassóis (<i>Helianthus annus nanus</i>) - permitiu que esta planta passasse a figurar em arranjos e decorações. Seu formato exótico e o tom amarelo-alaranjado intenso acrescentam vida e dinamismo aos ambientes. No jardim, os girassóis brilham majestosamente, exibindo sua intrigante rotação, sempre voltada para o sol. Trata-se de uma planta robusta e muito resistente, que produz flores na primavera e no verão, mas pode florescer o ano todo, especialmente sob temperaturas entre 18 e 30 graus C.
Fonte: EMBRAPA	http://www.cpac.embrapa.br/publicacoes/search_pbl/1?q=Helianthus%20annuus

FICHA BOTÂNICA – TAMBOR 2	
Nome comum	Milheto
Nome científico	<i>Pennisetum glaucum (L.) R. Br.</i>
Família	Gramínea
Origem	Africana
Ciclo/ desenvolvimento	É uma forrageira de clima tropical, anual, de hábito ereto, porte alto, com desenvolvimento uniforme e bom perfilhamento.
Exigências	É uma planta que se adapta bem a vários tipos de solos, apresentando boa persistência em solo de baixa fertilidade, salinidade e déficit hídrico, embora responda com ótimas produtividades em solo de média a boa fertilidade e adubação. Não resiste a geadas e solos encharcados.
Valor econômico	Produção de sementes entre 500 quilos/hectare e 1.500 quilos/hectare que apresentam excelente valor nutritivo (até 24% de proteína bruta quando em pastejo), boa palatabilidade e digestibilidade (60% a 78%) em pastejo, sendo utilizada na alimentação de animais e produção de ração.
Potencial p/ fitorremediação	Sem informações.
Observações	O milheto é uma gramínea que foi introduzida no Brasil nos anos 70. É uma planta que se adapta bem a vários tipos de solos, apresentando boa persistência em solo de baixa fertilidade e déficit hídrico, embora responda com ótimas produtividades em solo de média a boa fertilidade e adubação. Não resiste a geadas e solos encharcados.
Fonte: EMBRAPA	http://www.cnpms.embrapa.br/perguntas/milheto2.html http://www.cnpqc.embrapa.br/publicacoes/divulga/GCD46.html



FICHA BOTÂNICA – TAMBOR 3	
Nome comum	Grama Boiadeira; Grama Batatais; Grama-forquilha; Grama-mato-grosso; Grama-comum; Grama-de-pasto; Gramão; Grama-da-bahia.
Nome científico	<i>Paspalum notatum</i>
Família	Graminae (Poaceae)
Origem	Brasil
Ciclo/ desenvolvimento	Herbácea perene, rizomastosa, rasteira, de 15 a 30 cm de altura, com folhas pilosas. Suas inflorescências surgem no verão, quando tem crescimento impetuoso exigindo maior número de cortes ou ceifas. Multiplica-se facilmente por sementes, mas é multiplicada comercialmente por meio de placas e mudas.
Exigências	Não resiste à sombra, mas tolera relativamente a meia-sombra. É resistente ao pisoteio, à seca, e a solos pobres.
Valor econômico	Não possuem valor ornamental. Bastante cultivada para gramados apesar de seu aspecto mais grosso que as demais gramas de jardim.
Potencial p/ fitorremediação	Sem informações.
Observações	Bastante comum. Folhas verde-claro, duras e ligeiramente pilosas. Cuidados especiais - apesar de sua resistência, precisa de muito sol. Quando "floresce", precisa ser podada com mais frequência, para que o gramado não fique com uma má aparência. Indicações principais: parques públicos, campos de futebol e bordas de piscina.
Fonte	<p>http://64.233.163.132/search?q=cache:Kvb9hMTrLm8J:www.cultivando.com.br/plantas_detalhes/grama-batatais.html+batatais+++origem&cd=6&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br</p> <p>http://www.greengardenbtu.com.br/pg_variedades_batatais.php</p>

FICHA BOTÂNICA – TAMBOR 4	
Nome comum	Mamona / Palma de Cristo
Nome científico	<i>Ricinus communis L.</i>
Família	Euphorbiaceae
Origem	Ásia (Índia)
Ciclo/ desenvolvimento	Planta de hábito arbustivo e perene
Exigências	Exigente em nutrientes devendo ser cultivada em solos férteis e profundos. É sensível à acidez sendo recomendável um pH próximo do neutro e exigente em calor e alta luminosidade, necessita de um mínimo de 850 mm anuais de chuva, bem distribuídas durante seu ciclo.
Valor econômico	Seu principal produto é o óleo de mamona, também chamado óleo de rícino que contém 90% de ácido ricinolílico, o que representa uma fonte praticamente pura deste ácido graxo, fato raro na natureza. Este componente confere ao óleo de mamona ampla gama de aplicação industrial, inclusive como fonte alternativa de combustível. Evita a erosão e filtra bem a água.
Potencial p/ fitorremediação	Pode-se afirmar com certeza que a espécie é tolerante a solos contaminados com baixas concentrações de petróleo, até 0,5%. A mamona foi considerada como boa armazenadora de níquel (GIORDANI et al. 2005). Segundo Romeiro et al. (2005) a mamona acumula chumbo.
Observações	Arbusto com cerca de 2m de altura, caule ramificado, coloração verde ou avermelhada. Folhas simples, longo-pecioladas, palmatilobadas com 7 a 11 lobos de bordos serrados e ápice acuminado. Flores em racemos terminais, com flores femininas ocupando a porção superior da inflorescência. Frutos cápsulas tricocas, espinhosas, triloculares, com uma semente em cada lóculo. Sementes lisas, brilhantes, negras com manchas brancas. Em vários países a mamona é cultivada para a extração do óleo das sementes, o óleo de rícino, cujo principal emprego é na lubrificação de motores de alta rotação, como é o caso dos motores de aviões. O óleo de rícino é usado, também, como



	purgativo, na fabricação de tinta, verniz e plástico, enquanto a torta, subproduto da extração do óleo, é usado como adubo.
Fonte	http://br.geocities.com/plantastoxicas/ricinus.html

FICHA BOTÂNICA – TAMBOR 5	
Nome comum	Braquiária
Nome científico	<i>Brachiaria brizantha</i>
Família	Poaceae
Origem	África - Região dos Grandes Lagos em Uganda
Ciclo/ desenvolvimento	Gramínea forrageira vigorosa e perene. Forma de crescimento: touceira decumbente Altura da planta: crescimento livre até 1,0 m
Exigências	É considerado resistente à seca desenvolvendo-se tanto em solos úmidos quanto secos e apresentando pouca exigência em fertilidade do solo. É pouco tolerante ao frio e cresce bem em diversos tipos de solo.
Valor econômico	Utilizada como forrageira, pastoreio e fenação.
Potencial para fitorremediação	Tolerante a solos contaminados com concentrações até 6% de petróleo.
Observações	
Fonte: EMBRAPA	http://www.cpac.embrapa.br/publicacoes/search_pbl/1?q=Brachiaria

FICHA BOTÂNICA – TAMBOR 6	
Nome comum	Feijão Guandu – Feijão Andu
Nome científico	<i>Cajanus cajan</i>
Família	Fabaceae
Origem	Originou-se na África Tropical ocidental e sendo cultivado na Índia desde a antiguidade.
Ciclo/ desenvolvimento	Porte alto e ciclo semi-perene. Sistema radicular robusto, penetra em solos compactados e adensados. Produz boa quantidade de massa vegetal. Utilizado nas entrelinhas dos pomares. Pode ser usada como forrageira para os animais.
Exigências	Possui sistema radicular muito vigoroso e desenvolvido que lhe garante: - Boa resistência à seca; -Adapta-se bem a todo tipo de solo, com exceção aos de umidade excessiva; -É considerado o “Zebu” das leguminosas; -Forragem com mais de 20% de proteína bruta; -Produz até 15 t de MS/ha/ano em 3 a 4 cortes. -É muito palatável inclusive na época seca do ano; -Comprovadamente um ótimo fixador de nitrogênio do ar.
Valor econômico	Capacidade de fixar elevada quantidade de nitrogênio no solo. Devido à sua raiz pivotante e agressiva é bastante útil na descompactação de solos. Os seus feijões são utilizados na alimentação humana e servem de alimento a animais.
Potencial p/ fitorremediação	Em estudo.
Observações	Leguminosa bastante rústica devendo ser plantado novamente a cada dois anos, com grande volume de ramificações e altíssimo poder de rebrota. Não é muito exigente em fertilidade de solo, tem uma produtividade razoável, um bom valor nutritivo e é muito bem aceito pelos animais. Se cortado novo, pode ser facilmente triturado. É de fácil consórcio, apesar de não tolerar o abafamento. Seu manejo se resume em mantê-lo sempre podado a fim de aproveitar as brotações novas que são mais palatáveis e ainda não se tornaram lenhosas.
Fonte	http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/53577/1/CIT13.pdf

FICHA BOTÂNICA – TAMBOR 7	
Nome comum	Soja
Nome científico	<i>Glycine max</i>
Família	Fabaceae
Origem	China
Ciclo/ desenvolvimento	Leguminosa de ciclo anual
Exigências	Cultura com alta demanda pelo nutriente nitrogênio (N)
Valor econômico	A soja é um grão muito versátil que dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos.
Potencial p/ fitorremediação	Tolerante a solos contaminados com concentrações de até 6% de petróleo.
Figura	
Fonte: EMBRAPA	http://www.cnpsso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm

FICHA BOTÂNICA – TAMBOR 8	
Nome comum	Sorgo; sorgo, sorgo-granífero, sorgo-comum, sorgo-forrageiro, sorgo-sacarino, sorgo-vassoura
Nome científico	<i>Sorghum bicolor L. Moench</i>
Família	Poaceae
Origem	Africa
Ciclo/ desenvolvimento	O sorgo é uma planta anual, de porte ereto
Exigências	A maior exigência do sorgo refere-se ao nitrogênio e potássio, seguindo-se cálcio, magnésio e fósforo. Há pouca exigência hídrica para a cultura.
Valor econômico	Alimentação humana e animal, rotação de culturas, os grãos podem ser utilizados como matéria prima para a produção de álcool anidro, bebidas alcoólicas, colas, tintas, forragens na alimentação de animais, silagem, feno, farinha e vassoura e produção de raça para aves.
Potencial p/ fitorremediação	Em estudo.
Fonte: EMBRAPA	http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Sorgo/CultivodoSorgo/index.htm

1.14. A Compostagem dos Resíduos Orgânicos Putrescíveis

A compostagem é uma técnica milenar, praticada pelos chineses há mais de cinco mil anos. Nada muito diferente do que a natureza faz a bilhões de anos desde que surgiram os primeiros microrganismos decompositores (SANTOS, 2007)

Seguindo o exemplo da floresta, na qual observamos que cada resíduo, seja ele de origem animal ou vegetal, é reaproveitado pelo ecossistema, a partir do ciclo

biogeoquímico dos nutrientes, como fonte de alimento para as plantas que, em última análise, são o suporte da vida terrestre.

A importância das minhocas para a fertilização e recuperação dos solos já era reconhecida pelo filósofo Aristóteles, que definia estes seres como "arados da terra", graças à sua capacidade de escavar os terrenos mais duros. Os antigos egípcios atribuíam poderes divinos às minhocas, protegendo-as por lei. A grande fertilidade do solo do vale do Nilo deve-se não só à matéria orgânica depositada pelas enchentes do rio Nilo, como também à sua humificação pelas minhocas que ali proliferaram em enormes quantidades (SANTOS, 2007).

O valor das terras às margens do Rio Nilo era dado de acordo com a quantidade de minhocas existentes no terreno. A minhoca, animal extremamente útil para a decomposição dos resíduos orgânicos, passa quase todo o seu ciclo de vida debaixo da terra melhorando as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo: perfura-o, formando galerias subterrâneas e descompacta-o.

Os microrganismos do solo são como uma usina transformadora: decompõem a matéria orgânica produzindo ácidos que dissolvem os nutrientes do solo como fósforo e potássio. Até mesmo o nitrogênio é retirado do ar por bactérias e doado às plantas por esses organismos. Porém, para que tudo isso aconteça, é preciso que exista a matéria orgânica no chão na forma de "mulche" (cobertura morta).

Observa-se a inofensiva ação desses organismos vivos que não se espalham para além do monte. Quando o composto estiver pronto, caso haja necessidade de ensacá-lo para doar ou vender, deve-se peneirá-lo antes, devolvendo-os ao monte, para que eles possam continuar os trabalhos de decomposição. Os materiais orgânicos em decomposição, sejam esses estercos, resíduos ou lodos residuais,

não emitirão nenhum odor a partir de vinte a trinta e seis (20 a 36) horas posteriores à colocação das minhocas em quantidade adequada.

1.15. Critérios de Localização e Utilização da Composteira

A definição do local onde será construída a composteira se caracteriza como uma etapa fundamental para o sucesso do projeto. A opção deve ser dada por um local de preferência sombreado, protegido de ventos intensos e, em sua ausência, deve-se decidir por instalar uma cobertura removível, quando possível, a fim de evitar o ressecamento da massa que sofrerá a decomposição (SANTOS, 2007).

Atenção especial deve ser dada à facilidade de acesso, a disponibilidade de água para molhar as pilhas e à necessidade do solo possuir boa drenagem. A principal função da composteira é transformar todo material orgânico putrescível em adubo natural, ou seja, húmus. Além do húmus, como função secundária pode-se produzir minhocas.

Este processo envolve transformações extremamente complexas de natureza bioquímica promovida por milhões de micro-organismos do solo, que têm na matéria orgânica “in natura”, sua fonte de energia, nutrientes minerais e carbono. Por essa razão, uma pilha de composto não é apenas um monte de lixo orgânico empilhado ou acondicionado em um compartimento. É um modo de fornecer as condições adequadas aos micro-organismos para que esses degradem a matéria orgânica e disponibilizem nutrientes na forma de composto para as plantas.

Cientificamente discorrendo, o composto é o resultado da degradação biológica da matéria orgânica, em presença de oxigênio do ar, sob condições controladas pelo homem. Os produtos do processo de decomposição são: gás carbônico, calor, água

e a matéria orgânica "compostada". O composto possui nutrientes minerais, tais como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, que são assimilados em maior quantidade pelas raízes, além de ferro, zinco, cobre, manganês, boro e outros que são absorvidos em quantidades menores e, por isto, denominados de micro nutrientes. Quanto mais diversificados os materiais com os quais o composto é feito, maior será a variedade de nutrientes que poderá suprir.

A instalação da composteira apresenta procedimentos de instalação simples. Deve-se fazer mais de um Box, de tamanho: 1 x 1x 2m (tamanho aconselhável), para que se possa conseguir revirar o material. Revirando o material, deve-se tentar fazê-lo sem passá-lo para o outro lado (Box) da composteira. A quantidade de Box, a ser definida pelo usuário, varia em função da quantidade de resíduos orgânicos que são gerados nas instalações. Os Boxes (Figura 38) são feitos de alvenaria e podem ser rústicos ou com acabamento (rebocados e pintados).



Figura 38: Composteira produzindo húmus na cidade de Uberlândia (MG),

2009.

Fonte: próprio autor.

Outro fator também importante na construção da composteira, independentemente do tamanho e forma, é que ela permita a circulação de ar (principalmente pelas

laterais) e comporte cerca de 1m³ de resíduos. Se for muito alta, maior que 1,5 m, o peso do material deixará a base compactada demais, dificultando o revolvimento e impedindo uma aeração adequada.

Se o monte possuir tamanho inferior a 1 metro de altura e de largura, perderá calor e umidade. Se a largura ultrapassar 1,5 m, o ar não penetrará no interior do composto. O piso da composteira não deve ser cimentado a fim de permitir o contato com a terra.

De acordo com as disponibilidades de materiais e a criatividade de cada um, podem ser construídos outros tipos de recipientes para compostagem, desde que sejam respeitadas as regras anteriormente citadas. Para formar os montes o ideal é intercalares camadas de folhas e capim com uma camada de resíduos de cozinha.

A partir de então, criam-se camadas superpostas, até que o monte atinja a altura máxima de 1m, caso o revolvimento seja manual. Se houver disponibilidade de esterco de animais devem-se formar camadas adicionais com ele, o que irá melhorar muito a qualidade do produto final.

O monte deve ser criado de modo que a parte superior esteja quase plana para evitar a perda de calor e a umidade. Deve-se ainda ter o devido cuidado para evitar a formação de "poços de acumulação" das águas das chuvas. Sobras de leite e o sangue retirado da limpeza das carnes também podem ser aproveitados, diluídos com mais água e regando a composteira com o objetivo de favorecer a atividade microbiana, acelerando o processo.

Em época de chuva, deve-se cobrir a composteira para não encharcar. Essa cobertura também protege o monte do sol direto. De 2 em 2 dias (ou de 3 em 3)

deve-se arejar bem o monte, passando todo o material de um lado para o outro com um garfo. O revolvimento manual da pilha gera trabalho e deve ser feito de acordo com a disponibilidade de mão-de-obra do local. Recomenda-se a utilização dos equipamentos de proteção individual (luvas, máscara, botina) para o revolvimento dos resíduos.

Após estes revolvimentos, o material esquenta, chegando a uma temperatura, no núcleo do monte de aproximadamente 65 graus Celsius. Essa temperatura significa que há um intenso trabalho dos agentes decompositores agindo na massa do composto orgânico. Nota-se a exalação de vapor quente que sai do monte, indicando que a decomposição está ocorrendo corretamente quando do seu revolvimento (SANTOS, 2007).

Com o aquecimento, há a inativação de grande parte de patógenos (protozoários, helmintos, coliformes) e também de sementes presentes na matéria orgânica. Isso acontece pela alta temperatura e pelo tempo de exposição. Em qualquer momento pode-se adicionar mais material orgânico na composteira.

Do 2º ao 3º mês, deve-se ter o cuidado de repor a umidade uniformemente pelo monte, sempre que necessário, evitando o seu encharcamento. É importante manter sempre a umidade adequada, entre 40% e 60%, ou seja, de modo que, quando apertado um punhado de composto na mão, pingue. No período sem chuvas, deve-se cuidar para que não seque, regando por cima, cada dia um pouco. O revolvimento do material na pilha faz perder o excesso de umidade. No verão, se o composto estiver a pleno sol, é bom cobri-lo com folhagens para evitar o excesso de evaporação de água (SANTOS, 2007).

1.16. Características dos Resíduos e do Húmus

Entre os principais resíduos orgânicos putrescíveis utilizados em composteira, citam-se: restos de alimentos e sobras de comida, cascas de frutas e legumes, folhas e galhos, folhas de hortaliças, cascas de ovos, de leite, de farinha, palitos, guardanapos, serragem e pedaços de madeira, borra de café, flores murchas, saquinhos de chá, grama cortada, poeira de varrição, insetos mortos, esterco, ossos e caroços, bagaço de cana, palhada, estrume, qualquer substância que seja parte de animais ou plantas: pêlos, lãs, couros, algas e qualquer outro resto orgânico. Quanto mais variados e mais picados (fragmentados) os resíduos utilizados, melhor será a qualidade do composto e mais rápido o término do processo de compostagem.

2. METODOLOGIA

2.1. Informações Preliminares

A partir de uma revisão literária passou-se a obter informações sobre espécies apropriadas para implementar a fitorremediação em solo impregnado com óleo mineral isolante. Foram observados os seguintes aspectos: caracterização do resíduo de óleo mineral; interação óleo-solo; espécies vegetais com propriedades ou potencial de uso na fitorremediação.

O experimento da fitorremediação foi conduzido nas instalações da Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG), na cidade de Uberlândia, sendo parte das análises realizadas nos laboratórios da Química e da Geografia da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Para tanto, foram utilizados: o sistema de busca do ScienceDirect; artigos, dissertações e teses publicados em periódicos científicos, seminários, congressos e relatórios técnicos na Internet. A seleção das espécies utilizadas nos experimentos do presente estudo foi baseada na literatura científica e observações de espécies nativas. Foram utilizados critérios para seleção das espécies, levando-se em conta que o grupo fosse heterogêneo o suficiente para cobrir uma gama diversificada de atributos:

- Espécies não comestíveis (pelo menos *in natura*) e de diferentes grupos (leguminosa, oleaginosa e gramínea); velocidade de crescimento com ciclos curtos e boa produção de biomassa (remediação rápida);
- Espécies nativas, para uso próximo aos ecossistemas frágeis ou áreas de proteção ambiental;
- Adaptação às condições edafo-climáticas do local;
- Potencial de produção de biodiesel.

Foram selecionadas oito espécies, descritos na tabela abaixo, as quais foram dispostas nos respectivos recipientes (T), citados na Tabela 15.

Nome Popular	Nome Científico	Recipientes
Girassol	<i>Helianthus annus</i>	T 01
Milheto	<i>Pennisetum glaucum (L.) R. Br.</i>	T 02
Grama Batatais/Boiadeira	<i>Paspalum notatum</i>	T 03
Mamona / Palma-de-cristo	<i>Ricinus communis L.</i>	T 04
Capim-braquiária	<i>Brachiaria decumbens</i>	T 05
Feijão Guandu	<i>Cajanus cajan</i>	T 06
Soja	<i>Glycine max</i>	T 07
Sorgo	<i>Sorghum bicolor L. Moench</i>	T 08

Tabela 15 – Espécies cultivadas nos tambores para a fitorremediação de solo impregnado com óleo mineral (2010).

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

A consulta à literatura revelou que, em algumas espécies estudadas, já havia dados de tolerância a concentrações de petróleo (óleo cru) no solo com limites, dependendo da espécie, entre 3% e 5% (MERKL et al., 2004b), 6% (TAVARES et al., 2005).

2.2. Materiais, Infraestrutura e Equipamentos Utilizados

A partir de solos impregnados com óleo mineral isolante oriundo de acidentes e vazamentos de furtos de equipamentos, de diferentes regiões do triângulo mineiro e alto Paranaíba (Figura 39), passou-se a realizar o experimento de fitorremediação.



Figura 39: Três tipos de solos distintos impregnado com óleo mineral, coletados em diferentes regiões do Triângulo Mineiro sendo preparado e homogeneizado para cultivo dos vegetais, 2010.
Fonte: próprio autor.

O local escolhido para o manuseio da terra foi uma garagem pavimentada por lama asfáltica e área coberta. O piso foi revestido com uma lona a fim de evitar a impregnação de óleo no asfalto. Sobre a lona foram despejados quatro tambores de 200L com diferentes tipos de solos impregnados de óleo mineral, os quais foram misturados e homegeinizados mecanicamente por meio de enxadas e pás (Figuras: 40 e 41).



Figuras: 40 e 41: Solo impregnado com óleo mineral, sendo despejado e homogeneizado para posterior coleta e enchimento dos recipientes, 2010.
Fonte: próprio autor.

A pilha de solo continha em torno de 800 litros de resíduos e perfazia o comprimento de 2,65 x 1,35 x 0,26 m de altura. A partir deste monte formado e do seu quarteamento foram coletadas nove amostras do solo impregnado com óleo, num total de 17 kg, sendo colocadas em sacos plásticos identificados, as quais seguiram para análises físico-químicas e geológicas (Figura 42).



Figura 42: Amostras de solo sendo retiradas para análises físico-químicas e geológicas, 2010.
Fonte: próprio autor.

Foram adquiridos 04 bombonas fabricadas de material plástico e rígido de capacidade de 200 litros, totalmente fechados, as quais foram partidas ao meio, transversalmente, formando 08 coletores. Os 08 coletores, com capacidade para 100 litros, foram utilizados nos experimentos de cultivo de plantas para uso na fitorremediação. Cada coletor vazio pesou 5 kg.

Os coletores foram denominados e identificados com a numeração de T 1 (tambor 1) a T 8 (tambor 8) de medidas unitárias: 87cm x 59,5 x 16 x 25 x 26,5 cm (Figura 43). Cada um dos recipientes foi preenchido com camadas de: areia média (5 cm) ao fundo; resíduo de terra impregnada com óleo mineral (20 cm) e terra vegetal (5 cm) na parte superior.



Figura 43: Tambores plásticos, partidos ao meio, contendo terra impregnada com óleo mineral isolante, sendo preparados para receber os vegetais, 2010.

Fonte: próprio autor.

2.3. O Plantio das Mudas e Sementes

No dia 14/09/09, a partir das 08:00, foram plantadas as mudas e sementes nos respectivos tambores (Figura 44), assim descritos:

- a) Tambor 1 - Girassol (*Helianthus annus*) – foram plantadas 09 sementes, na profundidade de 01 cm, às 08:18h.
- b) Tambor 2 - Milheto (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) - foram plantadas 15 sementes, na profundidade de 01 cm, às 08:35h.
- c) Tambor 3 - Grama Batatais / Grama Boiadeira – Mato Grosso ou Grama-cuiabana - (*Luziola peruviana*) - foram plantadas 06 mudas de 10 cm de diâmetro em um espaço de 20 em 20 cm, na profundidade de 05 cm, às 09:05h.
- d) Tambor 4 – Mamona / Palma-de-cristo (*Ricinus communis* L.) - foram plantadas 07 mudas de 7 cm de altura em um espaço de 20 em 20 cm, na profundidade de 5cm, às 10:35h.

e) Tambor 5 - Capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*) - foram plantadas 13 mudas de 3 cm de altura, na profundidade de 4 cm em um espaço de 20 em 20 cm, às 10:45h.

f) Tambor 6 – Feijão Guandu – (*Cajanus cajan*) - foram plantadas 12 sementes em um espaço de 20 em 20 cm, na profundidade de 2 cm, às 13:48h.

g) Tambor 7 – Soja – (*Glycine Max*) - foram plantadas 30 sementes em um espaço de 20 em 20 cm, na profundidade de 2 cm, às 16:15h.

h) Tambor 8 – Sorgo – (*Sorghum bicolor L. Moench*) - foram plantadas 30 sementes em um espaço de 20 em 20 cm, na profundidade de 2 cm, às 15:30h.



Figura 44 – Disposição e acomodação dos tambores na casa de vegetação, 2010.
Fonte: próprio autor.

Houve também, o plantio de mudas e sementes em baldes com terra natural, sem óleo, a fim de avaliar o crescimento das espécies plantadas nos tambores de óleo mineral.

A finalidade da utilização da areia se dá à medida que ela, sendo mais compacta, funciona como uma barreira, impedindo a entrada da terra com óleo no fundo do tambor. A utilização da terra vegetal superior tem a finalidade de prover a adubação necessária à germinação das sementes e a manutenção das plântulas até que atinjam a área contaminada com óleo mineral isolante. Os tambores tipo cocho não foram perfurados em sua parte inferior a fim de não promover a contaminação do solo a partir do óleo mineral contido no tambor. Todavia, foi realizado o controle da umidade nos mesmos através da Sonda Theta Probe¹⁹ com 4 pinos (Figuras 45 e 46).



Figuras: 45 e 46: Medição da umidade no solo impregnado com óleo mineral isolante contido nos cochos localizados na casa de vegetação, 2010.

Fonte: próprio autor.

Preparou-se ainda uma amostra “em branco” em balde com as mesmas características dos tambores.

¹⁹ Sonda Thetaprobe (Delta-T Devices, Cambridge, UK) - é um instrumento de fabricação inglesa que mensura diretamente a umidade do solo, correspondendo ao conteúdo de umidade volumétrica, qv, por meio do princípio de geração de ondas que liberam um pulso eletromagnético para um conjunto de hastes sendo a reflexão medida no domínio do tempo (TDR). Ela realiza a medição de umidade de campo e possibilita a determinação imediata da umidade do solo, após a penetração de uma sonda com 4 pinos de aço inox. Possui display digital com datalogger que permite transferência de dados para o computador e o tratamento destes por meio de seu software. A escala deste medidor é de 5 à 55% de volume de água por volume de solo, tem precisão de 5% quando usado com calibração padrão ou 2% quando calibrado especificamente para o solo a ser estudado. (Disponível em:<<http://www.solotest.com.br/catalogos/A5.PDF>>. Acesso em 03 de fev. 2010).

2.4 - Purificação do solvente utilizado para extração de óleos e graxas das amostras

Anteriormente à realização das análises do percentual de óleo mineral encontrado no solo foi realizado um levantamento para verificar qual seria o solvente mais apropriado para extrair o material oleoso do solo. Como o óleo mineral isolante é um hidrocarboneto e possui característica apolar optou-se por utilizar o hexano, que também possui características apolares, com menores efeitos contaminantes entre os solventes desta categoria.

Para a purificação do “n-hexano” foi utilizado o método de absorção por sílica-gel. Encheu-se um tubo de vidro de 120 cm de comprimento por 4 cm de diâmetro, com 400 g de sílica-gel e despejou-se o n-hexano continuamente por meio de um funil de separação. Deixou-se percolar o n-hexano pela coluna sem utilização de pressão, ou seja, apenas por efeito de gravidade, em seguida recolheu-se o n-hexano, na parte inferior da coluna, já purificado. Para a verificação da qualidade do n-hexano obtido foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do UV-visível, sendo utilizado um espectrofotômetro.

A partir desta técnica utilizada definiu-se que o parâmetro químico de controle e quantificador do processo de degradação do óleo mineral no solo seria o de “óleos e graxas”.

2.5. Testes para o Resíduo Bruto

Os testes foram realizados a partir do seguinte procedimento:

1º) Pesou-se uma pequena quantidade de resíduo, o qual foi reduzido em partículas de 9 mm de diâmetro utilizando-se e uma peneira com esta granulometria;

2º) Foram realizados testes para verificação da quantidade de material oleoso na amostra bruta, sendo este valor determinado em 3,04% em óleos e graxas. Uma amostra do resíduo bruto foi enviada para realização de análises de parâmetros de contaminação de solos tendo como referência para comparação a Decisão de diretoria número 195/2005-E de 23/11/2005 da CETESB, que estabelece valores orientadores para solos contaminados no Estado de São Paulo. Estes dados refletem o grau de contaminação do material de estudo.

2.6. Procedimentos para Lixiviação

Os testes de lixiviação foram executados conforme descrição da NBR-10005 e descrição abaixo.

1º) Com o intuito de se verificar a solução de extração a ser utilizada, transferiu-se 5,0 g do resíduo para um béquer, sendo adicionado 96,5 ml de água desionizada. O béquer foi coberto com vidro de relógio, procedendo-se uma agitação vigorosamente por 5 minutos com a utilização de um agitador magnético. Mediu-se o pH da solução, sendo este igual a 5. Desta forma, utilizou-se uma solução de extração preparada por adição de 5,7 ml de ácido acético glacial, água desionizada e 64,3 mL de NaOH 1,0 mols/L, para cada litro de solução.

2º) O extrato lixiviado foi obtido da seguinte forma: pesou-se 100,0040g da amostra do resíduo que foram transferidos para um frasco de lixiviação de material inerte. Utilizou-se 2 litros da solução de extração e fechou o frasco utilizando fita de PTFE para evitar vazamento. Manteve-se sob agitação constante por 20 horas à temperatura ambiente com uma rotação de 30 rpm no agitador rotatório. Após este período filtrou-se a amostra utilizando aparelho de filtração à vácuo com papel de

filtro. O filtrado obtido é denominado de extrato lixiviado, que apresentou um pH igual a 4,50.

3º) No extrato lixiviado foram realizadas as análises do parâmetro óleos e graxas e os referentes à Decisão de diretoria número 195/2005-E de 23/11/2005 da CETESB estabelece valores orientadores para solos no Estado de São Paulo.

2.7. Procedimentos para a Solubilização

1º) O extrato solubilizado foi obtido da seguinte forma: Secou-se a amostra a uma temperatura de 42ºC utilizando uma estufa com ar forçado, e em seguida pesou-se uma amostra representativa de 250g que foram colocados em um béquer de 1500 ml. Adicionou-se 1 litro de água deionizada e isenta de orgânicos e agitou-se a amostra por 5 minutos em baixa velocidade em um agitador. O béquer foi coberto com filme PVC, o qual foi colocado em repouso por 7 (sete) dias, a temperatura de 25ºC. Após este tempo, filtrou-se a solução em aparelho de filtração a vácuo guarnecido com papel de filtro. Esse extrato obtido foi denominado de extrato solubilizado, que apresentou um pH igual a 7,16.

2º) No extrato solubilizado foram realizadas as análises do parâmetro óleos e graxas observando-se os valores referentes à Decisão de diretoria número 195/2005-E de 23/11/2005 da CETESB estabelece valores orientadores para solos no Estado de São Paulo e também a Resolução CONAMA 420/2009, sobre o mesmo assunto.

3. RESULTADOS OBTIDOS SOBRE A FITORREMEDIAÇÃO DE RESÍDUOS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE

3.1 - Condições Experimentais do Cultivo

A análise física do solo em ensaio de granulometria com sedimentação obteve-se: 23,5% de argila; 8.5% de silte; 68,0% de areia. Esse resultado evidencia que embora o solo tenha características arenosas, o mesmo demonstrou uma boa capacidade de retenção do óleo mineral isolante.

Para o abrigo dos tambores contendo resíduo sólido foi construída uma Casa de Vegetação (Figura 47) a partir da instalação de uma cobertura impermeável à água pluvial e permeável à luz solar. Neste local, os tambores foram instalados em suporte de madeira a fim de nivelá-los, evitar o acúmulo de óleo e água em um único local, de forma que pudessem estar abrigados.



Figura 47: Casa de vegetação construída para abrigar os vegetais cultivados durante os testes de fitorremediação, 2010.
Fonte: próprio autor.

Para a irrigação diária dos vegetais foi utilizada água sem a presença de cloro e sem a presença de flúor, oriunda de poço artesiano com rega uma vez ao dia e controle

de umidade. O controle da umidade foi realizado periodicamente durante todo o experimento nos tambores portadores de terra com óleo e sem óleo.

Nas Tabelas 16 e 17, encontram-se duas das várias medições realizada nos tambores em 04 de fevereiro de 2010. Em cada tambor foram realizadas quatro medições, em locais distintos, a fim de se ter um número médio da umidade em cada tambor, medido a partir do volume de água por volume de solo.

ANÁLISE DA UMIDADE NO RESÍDUO IMPREGNADO COM ÓLEO MINERAL ISOLANTE						
Espécie	Tambor	1 ^a Umidade - % vol. água p/ vol. solo	2 ^a Umidade - % vol. água p/ vol. solo	3 ^a Umidade - % vol. água p/ vol. solo	4 ^a Umidade - % vol. água p/ vol. solo	Umidade média %
Girassol	T1	27,6	25,3	25,6	29,1	26,9
Milheto	T2	24,9	31,5	27,5	36,3	30,1
Grama Batatais/Boiadeira	T3	54,1	26,6	46,4	40,7	42,0
Mamona / Palma-de-cristo	T4	29,3	27,2	36,8	34,8	32,0
Capim-braquiária	T5	41	35,8	37,5	38,4	38,2
Feijão Guandu	T6	41,4	42,5	40,5	41,8	41,6
Soja	T7	26,6	28,8	28,2	24,4	27,0
Sorgo	T8	25,5	26,6	25,8	15,8	23,4
Branco (amostra)	TA9	36,9	23,5	21,2	26,2	27,0

Tabela 16 – Percentual de umidade contida nos tambores com Resíduos de Óleo utilizados na fitorremediação, (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

ANÁLISE DA UMIDADE NO SOLO SEM ÓLEO MINERAL ISOLANTE						
Espécie	Tambo r	1 ^a Medição - % vol. água p/ vol. solo	2 ^a Medição - % vol. água p/ vol. solo	3 ^a Medição - % vol. água p/ vol. solo	4 ^a Medição - % vol. água p/ vol. solo	Umidade média %
Girassol	T1	45,2	42,1	46,8	45,9	45,0
Milheto	T2	39,6	38,8	42,3	45,7	41,6
Grama Batatais/Boiadeira	T3	36,8	38,6	37,6	40,1	38,3
Mamona / Palma-de-cristo	T4	38,4	35,8	39,5	41,3	38,8
Capim-braquiária	T5	36,4	33,5	37,6	32,2	34,9
Feijão Guandu	T6	59,6	55,7	54,3	55,0	56,2
Soja	T7	45,2	44,3	46,9	41,8	44,6
Sorgo	T8	39,6	41,3	44,2	38,5	40,9

Tabela 17 – Percentual de umidade contida nos tambores em solo que não continha resíduos de óleo utilizados na fitorremediação, (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A temperatura interna dos resíduos nos tambores foi medida semanalmente, em profundidade de 05 a 15 cm, com a utilização de termômetro (Figura 48), No mesmo turno do dia, anotando-se o horário e o clima do momento. Também semanalmente,

foi avaliada e mensurada a taxa de crescimento dos vegetais. O local onde os tambores estão dispostos recebe sol durante 5 horas por dia e os mesmos estão afastados da parede em 50 cm.



Figura 48: Medição da temperatura do núcleo do solo nos tambores da fitorremediação, (2010).
Fonte: próprio autor.

3.2. Obtenção do Percentual de Óleos e Graxas contidos nos Resíduos de Solo

Como citado anteriormente, o parâmetro químico quantificador do processo de degradação do óleo mineral no solo foi definido como “óleos e graxas”. A técnica é relativamente simples de ser executada e se mostrou adequada como controle de degradação dos contaminantes no solo. Para a extração do material oleoso do solo foi utilizado o extrator Soxhlet²⁰. Uma amostra úmida do material foi seca a temperatura ambiente, sendo em seguida, pesada, em balança analítica, uma

²⁰ Soxhlet - é um aparelho de laboratório inventado em 1879 por Franz von Soxhlet. É uma boa maneira de extração continua utilizando um solvente quente, pois se utiliza uma quantidade relativamente pequena de solvente e apresenta bons resultados. Este equipamento foi desenhado de forma a permitir que uma determinada quantidade de solvente passe repetidas vezes sobre a substância a ser extraída. Consiste basicamente de um reservatório de vidro que fica entre um balão na parte inferior e um condensador no topo. Dentro do reservatório é colocado o material sólido envolto em papel de filtro na forma de um pequeno cartucho. No balão fica o solvente escolhido e no condensador há fluxo de água. O balão é aquecido com uma manta elétrica de modo que o solvente entre em ebulição. O vapor condensa e goteja sobre o cartucho, solubilizando a substância a ser extraída. (http://www.iq.ufrgs.br/dqo/poligrafos/Poligrafo QUI02_004_2009_2.pdf >. Acesso em: 17 dez. 2010.

massa de 20,0001g que foi colocada em um cartucho feito de papel de filtro para evitar vazamentos, sendo após isso colocada em um aparelho de extração de Soxhlet. Foi utilizado o solvente já purificado para a extração do material oleoso presente na referida amostra.

O material oleoso extraído foi coletado em um balão de 250 ml que foi mantido sobre a manta de aquecimento. O tempo de extração foi de 6 horas. Depois de concluída a extração colocou-se o balão para secar em uma estufa a uma temperatura de aproximadamente 105°C. Em seguida o balão foi colocado em um dissecador, sendo realizadas pesagens até se obter peso constante.

Descontando a massa inicial do balão inicialmente obtida, obteve-se quantidade do material oleoso presente na amostra, sendo o valor obtido de 3,04% (amostra referência). O mesmo procedimento foi realizado a partir de amostra de uma terra sem os indícios de contaminação por material oleoso (branco da amostra). Esta amostra foi recolhida na área da Universidade Federal de Uberlândia, não sendo detectada a presença de material oleoso na mesma.

Ambos os procedimentos foram realizados em duplicatas, sendo os valores apresentados à média dos obtidos em cada procedimento. Foram realizadas 4 (quatro) medições, com relação ao parâmetro de graxa e óleo, para os solos contidos nos tambores, sendo no início do plantio e nas: 8^a; 16^a e 24^a semana.

Para a retirada da amostra da terra foi utilizada o trado tipo Sonda 100 cm, fabricado pela SONDATEERRA®, os quais são confeccionados em aço inoxidável, sendo a ponteira em aço carbono (Figura 60). Foi realizada a assepsia na mesma. De cada tambor foram retiradas duas amostras, nas seguintes profundidades: 1^a amostra= 05 a 15 cm; 2^a amostra= 15 a 25 cm. Ratifica-se que na retirada das amostras entre 05

e 15 cm a camada inicial de 5 cm de húmus, que não continha óleo mineral, foi retirada para não haver alteração nos resultados.

Após cada retirada de amostra de solo em cada profundidade e em cada tambor, houve a limpeza com água captada de poço artesiano, ou seja, sem a presença de cloro. Utilizou-se também para a limpeza, sabão neutro para que não houvesse interferência nas análises. Para secar utilizou-se pano seco e limpo a fim de garantir a imparcialidade na apuração dos resultados.

As amostras foram colocadas em sacos novos de plástico de alta resistência, limpos, translúcidos, de tamanho 31 x 15,5 cm, os quais foram identificados e encaminhados para o laboratório de química da UFU para as respectivas análises do teor de óleo mineral isolante.

Os resultados das análises e medições de óleo e graxa realizados nas amostras dos solos utilizados nos experimentos de fitorremediação são demonstrados na Tabela 18 e de forma resumida, nos gráficos 2 e 3.



Figura 49 – Retirada de solo dos tambores localizados na casa de vegetação para a realização de análise físico-química quanto ao teor de graxa e óleo.

Fonte: próprio autor.

Amostra de solo	1 ^a Medição	2 ^a Medição	3 ^a Medição	4 ^a Medição
T1-5 a 15 cm	3,04 %	2,08 %	1,37 %	1,22 %
T1-15 a 25cm	3,04 %	0,22 %	1,17 %	1,05 %
T2-5 a 15cm	3,04 %	0,16 %	1,16 %	1,05 %
T2-15 a 25cm	3,04 %	1,68 %	0,76 %	1,33 %
T3-5 a 15cm	3,04 %	2,11 %	0,82 %	0,77 %
T3-15 a 25cm	3,04 %	1,63 %	1,60 %	1,41 %
T4-5 a 15cm	3,04 %	0,16 %	1,78 %	1,55 %
T4-15 a 25cm	3,04 %	3,01 %	0,93 %	0,80 %
T5-5 a 15cm	3,04 %	2,92 %	2,90 %	2,39 %
T5-15 a 25cm	3,04 %	2,13 %	2,11 %	1,87 %
T6-5 a 15cm	3,04 %	1,79 %	1,06 %	0,91 %
T 6-15 a 25cm	3,04 %	0,23 %	1,97 %	1,67 %
T 7-5 a 15cm	3,04 %	1,92 %	1,89 %	1,60 %
T 7-15 a 25cm	3,04 %	1,88 %	1,80 %	1,53 %
T 8- 5 a15cm	3,04 %	2,56 %	2,14 %	1,93 %
T 8- 15 a 25cm	3,04 %	0,99 %	0,27 %	0,37 %
T9- 5 a 15cm	3,04 %	0,55 %	1,32 %	1,13 %
T9- 15 a 25cm	3,04 %	1,64 %	1,20 %	1,09 %

Tabela 18 – Percentual de Óleo presente nas Amostras de Solo em diferentes tambores, com suas respectivas espécies em diferentes profundidades, (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

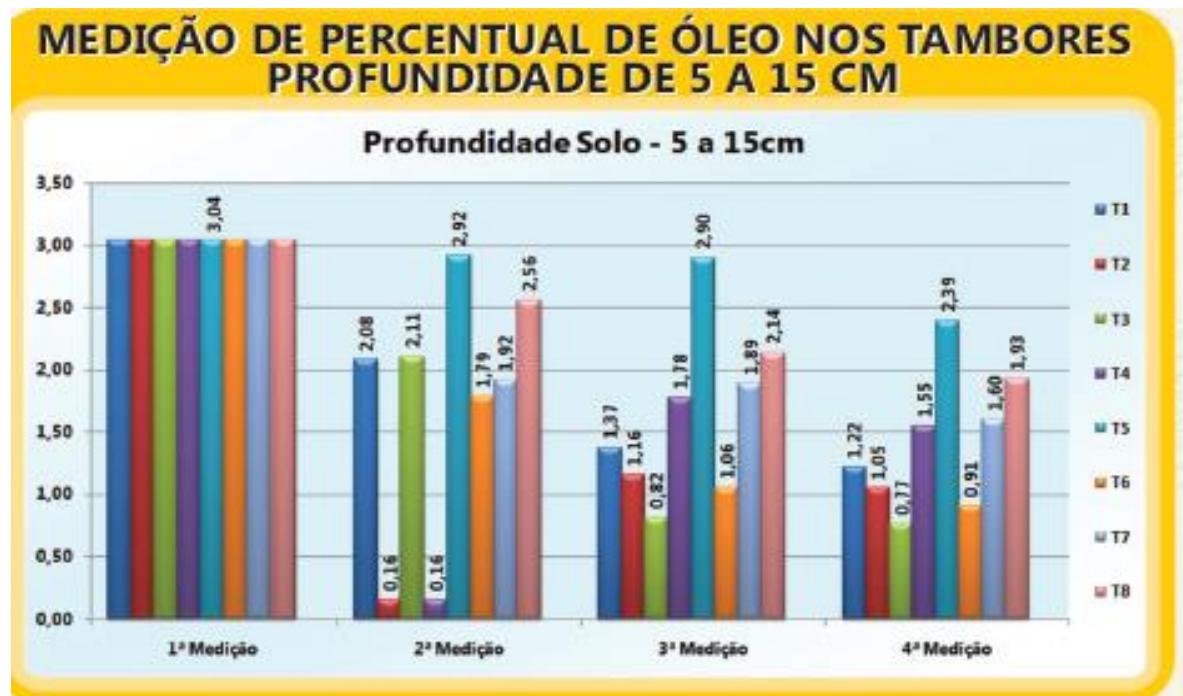


Gráfico 2 - Percentual de óleo presente nas amostras de solo dos tambores T1 a T8 com diferentes espécies cultivadas na profundidade de 5 a 15 cm (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

MEDIÇÃO DE PERCENTUAL DE ÓLEO NOS TAMBORES PROFUNDIDADE DE 15 A 25 CM

Profundidade Solo - 15 a 25cm

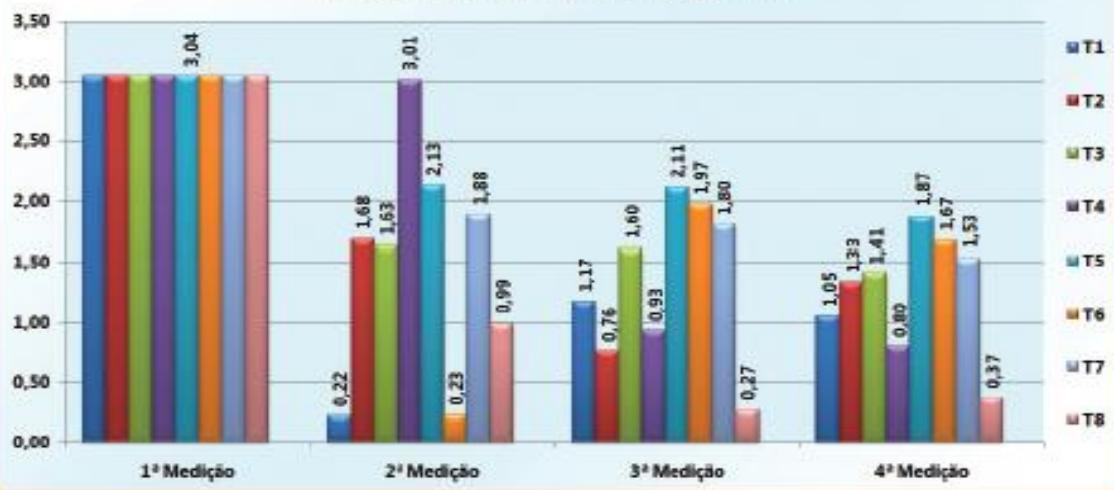


Gráfico 3 - Percentual de óleo presente nas amostras de solo dos tambores T1 a T8 com diferentes espécies cultivadas na profundidade de 15 a 25 cm, (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.3. Monitoramento Semanal nos Cultivadores com Resíduos de Óleo: Temperatura Interna, Horário da Coleta, Clima do dia e Altura dos Vegetais Cultivados

Os dados coletados do monitoramento foram tabulados para melhor entendimento e acompanhamento da taxa de crescimento dos cultivares, variações de temperatura face ao clima, bem como ao metabolismo das plantas (Figura 50). As medições foram realizadas semanalmente e os dados inseridos nas tabelas: 19, 20, 21, 22, 23 24.



Figura 50: Medidas de altura dos espécimes e da temperatura no interior do cultivador 01 (um) (2010).

Fonte: próprio autor.

Cada tabela traz consigo os dados dos cultivares em cada tambor: de um período de quatro (4) semanas; da temperatura interna do tambor; horário da medição; da altura do cultivar mais desenvolvido; da situação do tempo ambiente no momento da medição. Por tempo do momento entende-se, de acordo com o descrito na tabela: Sol; Nublado; Chuva.

Abaixo de cada tabela são descritas em notas as observações encontradas em cada cultivador, bem como o andamento da fitorremediação.

Espécies - Tambores	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura
Girassol – T.1	21 /08:21	-----	20/ 08:20	5 cm	22/ 08:20	9,5 cm	20/ 08:30	13 cm
Milheto – T.2	21 /08:35	-----	20/08:30	3 cm	22/08:30	11 cm	20/ 08:35	17 cm
G. Boiadeira T.3	21 /08:43	2 cm	20/08:40	5 cm	22/08:40	13 cm	20/ 08:40	16 cm
Mamona – T.4	21 /08:50	8 cm	20/08:50	10 cm	22/08:50	12 cm	20/ 08:45	15 cm
Braquiária – T.5	21 /08:56	3 cm	20/08:55	5 cm	22/08:55	14 cm	20/ 08:50	16 cm
Feijão Guandu – T.6	21 /09:01	-----	20/09:00	5 cm	22/09:00	11 cm	20/ 08:55	18 cm
Soja – T.7	21 /09:09	-----	20/ 09:10	5 cm	22/ 09:10	12 cm	20/ 09:00	17 cm
Sorgo - T.8	21 /09:15	-----	20/ 09:15	3 cm	22/ 09:15	5 cm	20/ 09:05	7 cm
Branco – T. A9	21 /09:21	-----	20/ 09:20	-----	22/ 09:20	-----	20/ 09:10	1 cm
1º s./ Tempo: Sol		2º s./ Tempo: Nu		3º s./ Tempo: Sol		4º s./ Tempo: Nu		

Tabela 19 – Resumo da 1^a a 4^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Espécies -Tambores	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura
Girassol – T.1	21/07:50	24 cm	21/08:46	33 cm	21/ 08:35	41 cm	21/ 08:10	49 cm
Milheto – T.2	21/07:55	27 cm	21/08:50	31 cm	21/ 08:40	34 cm	21/ 08:15	35 cm
G. Boiadeira T.3	21/08:00	21 cm	21/09:03	22 cm	21/ 08:45	25 cm	21/ 08:20	27 cm
Mamona – T.4	21/08:10	20 cm	21/09:06	20,5 cm	21/ 08:50	21 cm	21/ 08:25	21 cm
Braquiária – T.5	21/08:15	30 cm	21/09:09	35 cm	21/ 08:55	44 cm	21/ 08:30	50 cm
Feijão Guandu – T.6	21/08:20	29 cm	21/09:13	34 cm	21/ 09:00	41 cm	21/ 08:35	54 cm
Soja – T.7	21/08:25	24 cm	21/09:16	27 cm	21/ 09:05	28 cm	21/ 08:40	28 cm
Sorgo - T.8	21/08:30	10 cm	21/09:19	11 cm	21/ 09:10	12 cm	21/ 08:45	12 cm m
Branco – T. A9	21/08:35	3 cm	21/09:22	3,5 cm	21/ 09:15	4 cm	21/ 08:50	11 cm
5º s./ Tempo: Nu		6º s./ Tempo: Nu		7º s./ Tempo: Nu		8º s./ Tempo: Nu		

Tabela 20 – Resumo da 5^a a 8^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Espécies -Tambores	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura
Girassol – T.1	21/ 08:45	53 cm	22/ 08:00	56 cm	22/ 07:50	57 cm	22/ 13:30	57 cm
Milheto – T.2	21/ 08:50	35 cm	22/ 08:05	38 cm	22/ 07:55	48 cm	22/ 13:35	49 cm
G. Boiadeira T.3	21/ 08:55	28 cm	22/ 08:10	29 cm	22/ 08:00	31 cm	22/ 13:40	33 cm
Mamona – T.4	21/ 09:10	21 cm	22/ 08:15	21 cm	22/ 08:05	22 cm	22/ 13:45	22 cm
Braquiária – T.5	21/ 09:15	56 cm	22/ 08:20	84 cm	22/ 08:10	92 cm	22/ 13:50	94 cm
Feijão Guandu – T.6	21/ 09:20	66 cm	22/ 08:25	72 cm	22/ 08:15	78 cm	22/ 13:55	85 cm
Soja – T.7	21/ 09:30	32 cm	22/ 08:30	32 cm	22/ 08:20	34 cm	22/ 14:00	36 cm
Sorgo - T.8	21/ 09:35	morte	22/ 08:35	morte	22/ 08:25	morte	22/ 14:05	morte
Branco – T. A9	21/ 09:40	13 cm	22/ 08:40	-----	22/ 08:30	-----	22/ 14:10	-----
9º s./ Tempo: Sol		10º s./ Tempo: Nu		11º s./ Tempo: Nu		12º s./ Tempo: Nu		

Tabela 21 – Resumo da 9^a a 12^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo, (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Espécies -Tambores	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura
Girassol – T.1	20/ 08:05	57 cm	20/ 07:45	58 cm	20/ 07:45	58 cm	21/ 08:00	59 cm
Milheto – T.2	20/ 08:10	62 cm	20/ 07:50	70 cm	20/ 07:50	73 cm	21/ 08:05	79 cm
G. Boiadeira T.3	20/ 08:15	35 cm	20/ 07:55	36 cm	20/ 07:55	44 cm	21/ 08:10	44 cm
Mamona – T.4	20/ 08:20	22 cm	20/ 08:00	22 cm	20/ 08:00	22 cm	21/ 08:15	22 cm
Braquiária – T.5	20/ 08:25	95 cm	20/ 08:05	95 cm	20/ 08:05	95 cm	21/ 08:20	96 cm
Feijão Guandu – T.6	20/ 08:30	100 cm	20/ 08:10	102 cm	20/ 08:10	105 cm	21/ 08:25	111cm
Soja – T.7	20/ 08:35	37 cm	20/ 08:15	40 cm	20/ 08:15	41 cm	21/ 08:30	42 cm
Sorgo - T.8	20/ 08:40	morte	20/ 08:20	morte	20/ 08:20	morte	21/ 08:35	morte
Branco – T. A9	20/ 08:45	-----	20/ 08:25	12 cm	20/ 08:25	14 cm	21/ 08:40	17 cm
13º s./Tempo: Nu		14º s./ Tempo: Nu		15º s./ Tempo: Nu		16º s./ Tempo: Nu		

Tabela 22 – Resumo da 13^a a 16^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo, (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Espécies -Tambores	Temp. °C	Altura						
Girassol – T.1	22/ 09:30	59 cm	22 / 08:25	Obs. 1	22 / 07:40	-----	21 / 08:00	-----
Milheto – T.2	22/ 09:35	91 cm	22 / 08:30	95 cm	22 / 07:45	110 cm	21 / 08:05	112 cm
G. Boiadeira T.3	22/ 09:40	44 cm	22 / 08:35	45 cm	22 / 07:50	45 cm	21 / 08:10	45 cm
Mamona – T.4	22/ 09:45	16 cm	22 / 08:40	16 cm	22 / 07:55	17 cm	21 / 08:15	17 cm
Braquiária – T.5	22/ 09:50	96 cm	22 / 08:45	96 cm	22 / 08:00	-----	21 / 08:20	-----
Feijão Guandu – T.6	22/ 09:55	115 cm	22 / 08:50	120 cm	22 / 08:05	122 cm	21 / 08:25	124 cm
Soja – T.7	22/ 10:00	42 cm	22 / 08:55	43 cm	22 / 08:10	43 cm	21 / 08:30	43 cm
Sorgo - T.8	22/ 10:05	morte	22 / 09:00	morte	22 / 08:15	morte	21 / 08:35	morte
Branco – T. A9	22/ 10:10	17 cm	22 / 09:05	21 cm	22 / 08:20	30 cm	21 / 08:40	35 cm
	17º s./Tempo:Sol		18º s./ Tempo:Nu		19º s./Tempo:Sol		20º s./ Tempo:Nu	

Tabela 23 – Resumo da 17^a a 20^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Espécies -Tambores	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura	Temp. °C	Altura
Girassol – T.1	22/ 08:00	59 cm	21/ 09:20	59 cm	22/ 08:20	59 cm	22/ 08:00	59 cm
Milheto – T.2	22/ 08:05	112 cm	21/ 09:25	114 cm	22/ 08:25	117 cm	22/ 08:05	117 cm
G. Boiadeira T.3	22/ 08:10	45 cm	21/ 09:30	45 cm	22/ 08:30	45 cm	22/ 08:10	46 cm
Mamona – T.4	22/ 08:15	17 cm	20/ 09:35	17 cm	22/ 08:35	17 cm	22/ 08:15	17 cm
Braquiária – T.5	22/ 08:20	96 cm	20/ 09:40	96 cm	22/ 08:40	96 cm	22/ 08:20	96 cm
Feijão Guandu – T.6	22/ 08:25	127 cm	20/ 09:45	127 cm	22/ 08:45	129 cm	22/ 08:25	129 cm
Soja – T.7	22/ 08:30	43 cm	20/ 09:50	43 cm	22/ 08:50	43 cm	22/ 08:30	43 cm
Sorgo - T.8	22/ 08:35	morte	20/ 09:55	morte	22/ 08:55	morte	22/ 08:35	morte
Branco – T. A9	22/ 08:40	70 cm	20/ 10:00	81 cm	22/ 09:00	81 cm	22/ 09:40	81 cm
	21º s./Tempo:Sol		22º s./ Tempo:Sol		23º s./Tempo:Sol		24º s./ Tempo:	

Tabela 24 – Resumo da 21^a a 24^a semana de acompanhamento do crescimento dos vegetais nos cultivadores contendo resíduo de óleo (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.4. Análise Crítica da Taxa de Crescimento Individual dos Vegetais Cultivados em relação à Descontaminação do Solo nos Tambores com Resíduos de Óleo T1 a T8

Os resultados das análises dos crescimentos dos vegetais nos cultivadores T1 a T8 com resíduos de óleo mineral isolante e também nos cultivadores sem óleo utilizados nos experimentos de fitorremediação são demonstrados nos itens e respectivos gráficos abaixo.

3.4.1. Cultivador T1 – Girassol

O ciclo de vida dura de 17 a 26 semanas. Pelo Gráfico 4, nota-se que ela finalizou seu ciclo de vida a partir da 17^a semana. Na 19^a semana, nos cultivadores com óleo, foi realizado um novo plantio de sementes de Girassol. Com isso, fica demonstrado que o óleo mineral isolante não promove alterações no seu ciclo de vida e nem é letal à planta na concentração inicial de óleo de 3,04 % no solo. Com isso, ratifica-se o já descrito por Rosa (2006, p. 120-144) que a referida planta é tolerante a solos contaminados com concentrações inferiores a 6% de petróleo.

Em relação à altura, notou-se que o espécime cultivado no tambor com óleo teve um crescimento de 7 cm superior ao espécime cultivado no cultivador sem óleo. Avaliando-se o desempenho da espécie Girassol (Gráfico 5) na profundidade de 5 a 15 cm, nota-se um decréscimo acentuado do percentual de óleo, o qual caiu de 3,04% da primeira medição para a última, com o valor de 1,80%.

Na profundidade de 15 a 25 cm, nota-se um decréscimo abrupto de 3,04% para 0,15%%, o que nos aponta uma planta com interessante e efetivo potencial para uso pela técnica de fitorremediação pelo seu bom crescimento em solo contaminado com óleo em relação ao solo sem óleo e uma descontaminação e degradação média de 61 % da quantidade de óleo inicial presente na amostra.

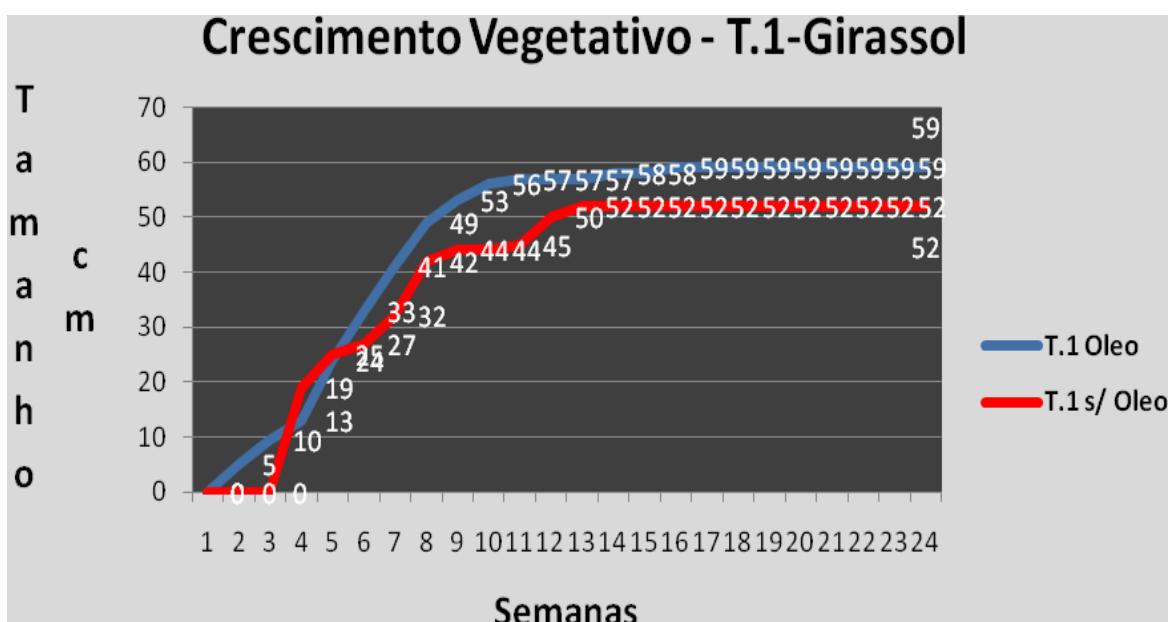


Gráfico 4 – Acompanhamento do crescimento, em centímetros, da espécie Girassol, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

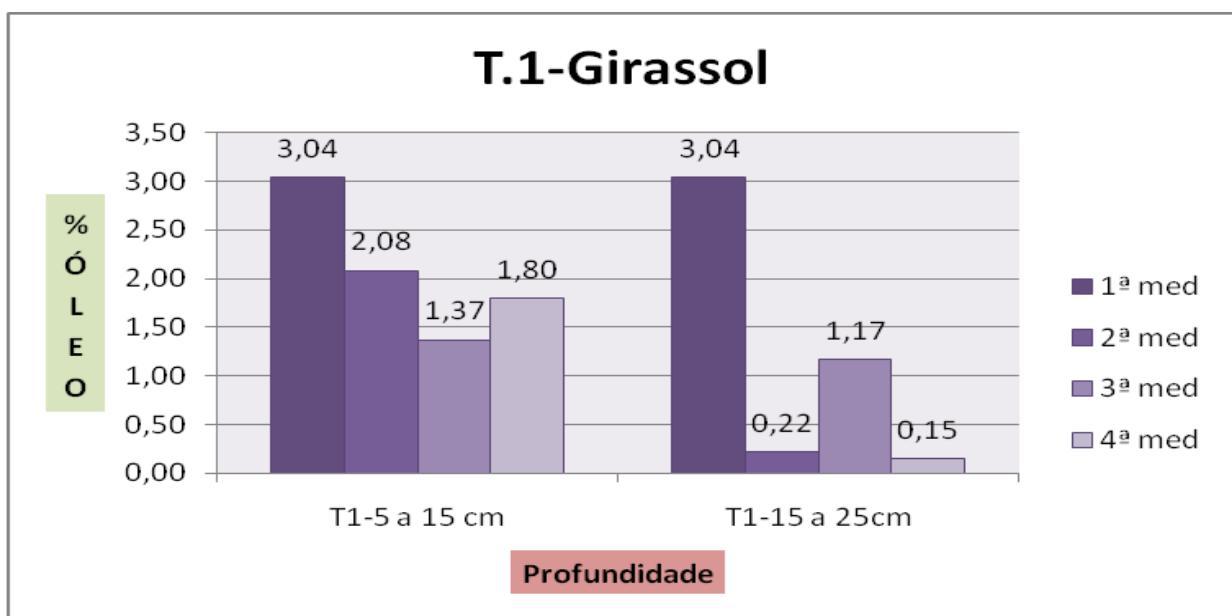


Gráfico 5 - Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T1 em duas profundidades, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.4.2. Cultivador T2 - Milheto

O ciclo de vida dura de 14 a 22 semanas. Na terceira (3^a) semana notou-se que o milheto, que estava com 11 cm de altura, portava três (3) cm de profundidade radicular. Na sexta (6^a) semana foi extraído um espécime de Milheto e verificou-se que suas raízes estavam com 17 cm de comprimento e que nelas havia um forte odor de óleo mineral isolante. Na vigésima (20^a) semana, nos cultivadores com óleo, observou-se o aparecimento do pendão floral no milheto.

Pelo Gráfico 6 nota-se que ela finaliza seu ciclo de vida a partir da vigésima (20^a) semana, com uma pequena diferença temporal para o espécime cultivado no cultivador com óleo para com o espécime cultivado no sem óleo. Na vigésima primeira (21^a) semana, nos espécimes cultivados em solo sem a presença do óleo houve o crescimento do pendão floral no Milheto e a paralisação do crescimento vertical. Não houve germinação das sementes plantadas.

Com isso, fica demonstrado que o óleo mineral isolante não promove alterações o seu ciclo de vida e nem é letal à planta na concentração inicial de óleo de 3,04 % no solo. Em relação à altura, notou-se que o espécime cultivado no cultivador com óleo teve um crescimento de 14 cm superior ao espécime cultivado no cultivador sem óleo. Avaliando o desempenho da espécie (Gráfico 7) na profundidade de 5 a 15 cm, nota-se um decréscimo acentuado do percentual de óleo, o qual caiu de 3,04% da primeira medição para a última, com o valor de 0,10%.

Na profundidade de 15 a 25 cm, nota-se um decréscimo abrupto de 3,04% para 1,50%, o que nos aponta uma planta com interessante e efetivo potencial para uso pela técnica de fitorremediação pelo seu bom crescimento em solo contaminado

com óleo em relação ao solo sem óleo e uma descontaminação e degradação média de 66 % da quantidade de óleo inicial presente na amostra.

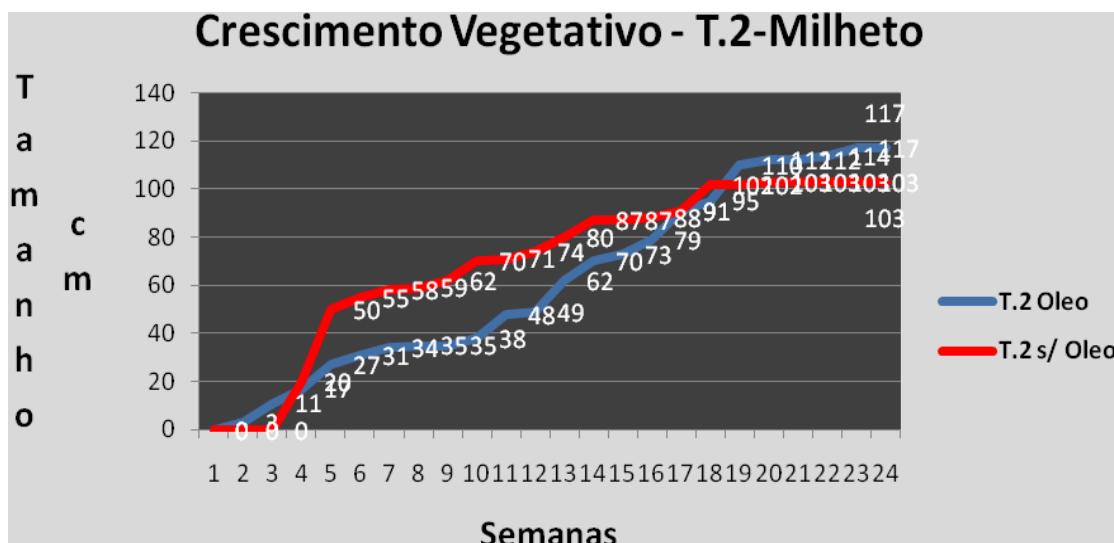


Gráfico 6 - Acompanhamento do crescimento, em centímetro, da espécie Milheto, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor

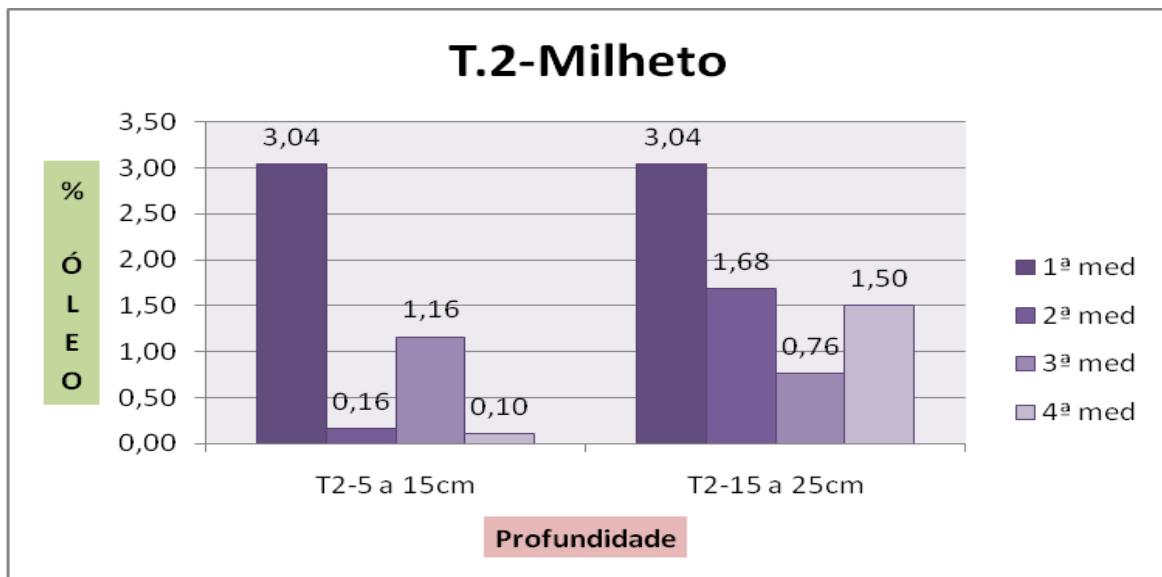


Gráfico 7 - Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T2 em duas profundidades, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.4.3. Cultivador T3 – Grama Boiadeira // Grama Batatais

É uma herbácea perene, rizomastosa, rasteira, de 15 a 50 cm de altura, com folhas pilosas, como o que fora encontrado nos experimentos. Na vigésima (20^a) semana, nos cultivadores com óleo, observou que a grama boiadeira chegou ao seu limite de crescimento de altura, mantendo-se verde, sem soltar cacho ou sementes.

Na vigésima primeira (21^a) semana, os espécimes cultivados em solo sem a presença do óleo mineral chegaram ao seu limite de crescimento máximo de altura, mantendo-se verde, sem soltar cacho ou sementes. Com isso, fica demonstrado que o óleo mineral isolante não promove alterações o seu ciclo de vida e nem é letal à planta na concentração inicial de óleo de 3,04 % no solo.

Em relação à altura (Gráfico 8), notou-se que os espécimes cultivados cresceram quase que a mesma quantidade, com diferença ínfima, sendo a cultivada em cultivador com óleo superior em 4 cm. Avaliando o desempenho da espécie (Gráfico 9) na profundidade de 5 a 15 cm, nota-se um decréscimo acentuado do percentual de óleo, o qual caiu de 3,04% da primeira medição para a última, com o valor de 0,77%.

Na profundidade de 15 a 25 cm, nota-se um decréscimo abrupto de 3,04% para 1,41%, o que nos aponta uma planta com interessante e efetivo potencial para uso pela técnica de fitorremediação pelo seu bom crescimento em solo contaminado com óleo em relação ao solo sem óleo e uma descontaminação e degradação média de 54 % da quantidade de óleo inicial presente na amostra.

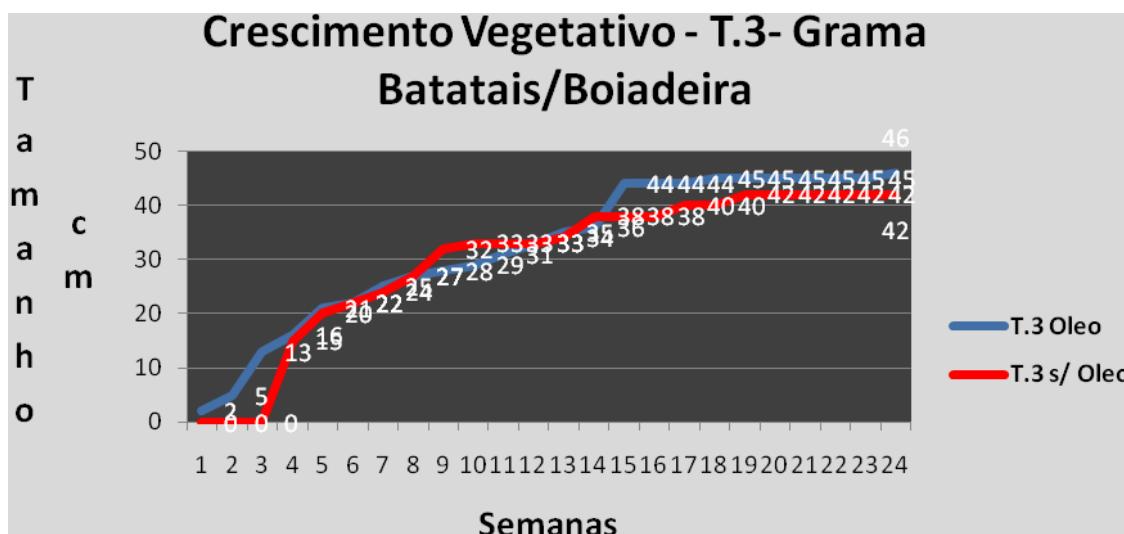


Gráfico 8 - Acompanhamento do crescimento, em centímetro, da espécie Grama Batatais / Boiadeira, (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

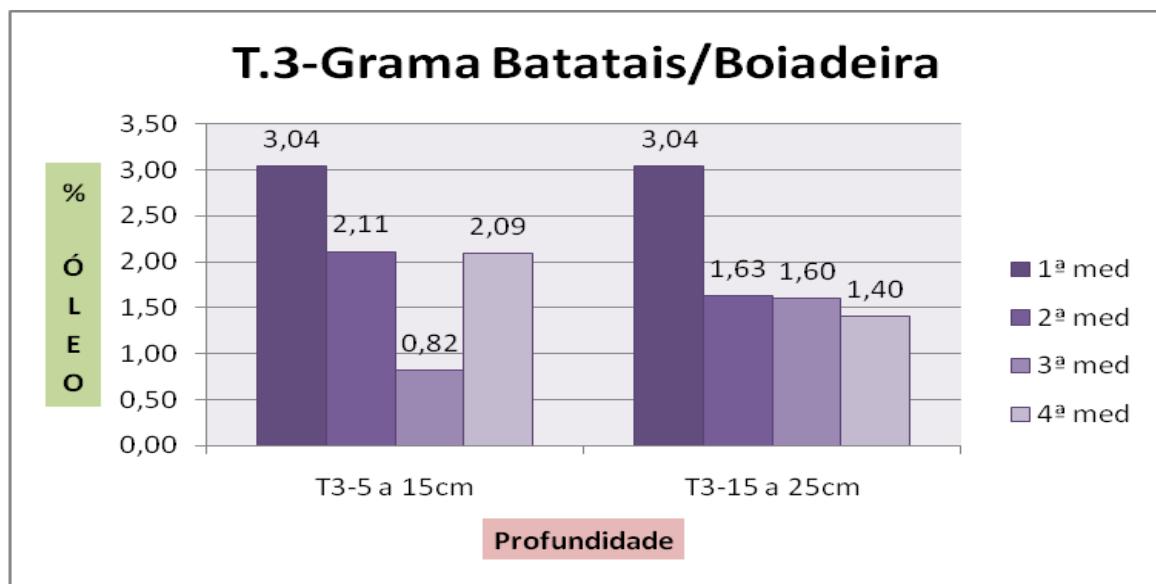


Gráfico 9 - Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T3 em duas profundidades, (2010).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.4.4. Cultivador T4 – Mamona ou Palma-de-cristo

É uma planta de hábito arbustivo e perene, é exigente e só se dá bem em solos bons com boa fertilidade, bem preparados e cuidados. Como o solo não foi frequentemente adubado a espécie, plantada e germinada, não logrou êxito no experimento, não suportando mais que sete (7) semanas de vida vindo à senescência precoce (Gráfico 10). Sua altura máxima atingida, tanto nos cultivadores com óleo e sem óleo foi de 23 cm. Na 18^a semana foram semeadas novas sementes de Mamona nos cultivadores com resíduo de óleo.

Avaliando o desempenho da espécie (Gráfico 11) na profundidade de 5 a 15 cm, nota-se um decréscimo do percentual de óleo, o qual caiu de 3,04% da primeira medição para a última, com o valor de 0,10%. Na profundidade de 15 a 25 cm, nota-se um decréscimo de 3,04% para 2,50%, o que nos aponta que é uma planta que merece maiores estudos para o seu uso como espécie indicada para a técnica de fitorremediação na degradação de resíduo com óleo mineral. Conforme observado, a espécie não é tolerante a solos contaminados com concentrações de 3,04% de contaminação, todavia, notou-se uma descontaminação média de 55% do óleo presente no solo do cultivador.

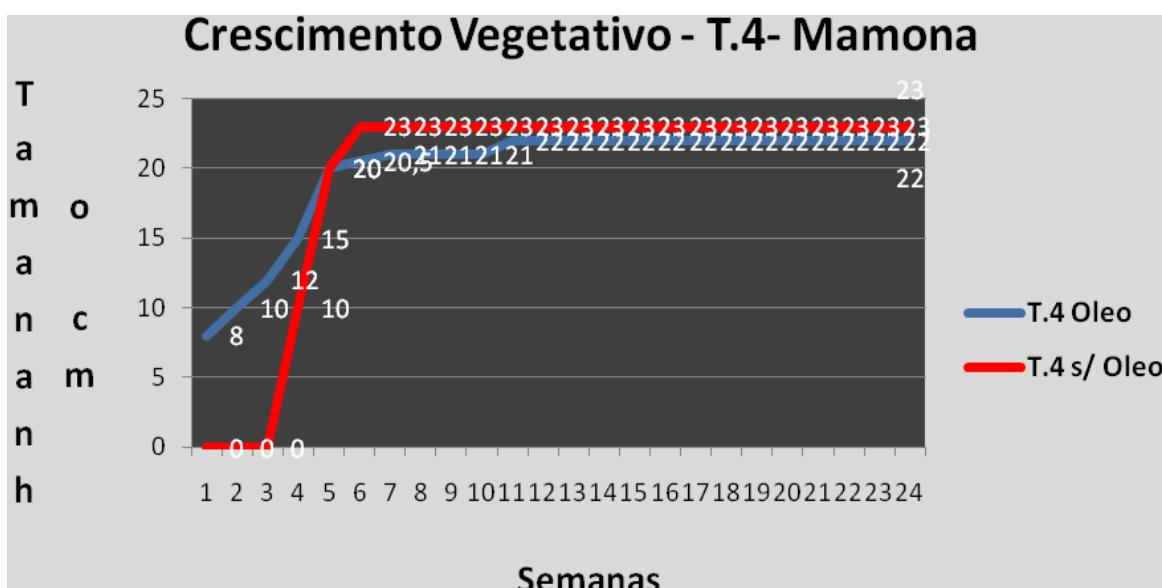


Gráfico 10 - Acompanhamento do crescimento, em centímetro, da espécie Mamona, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

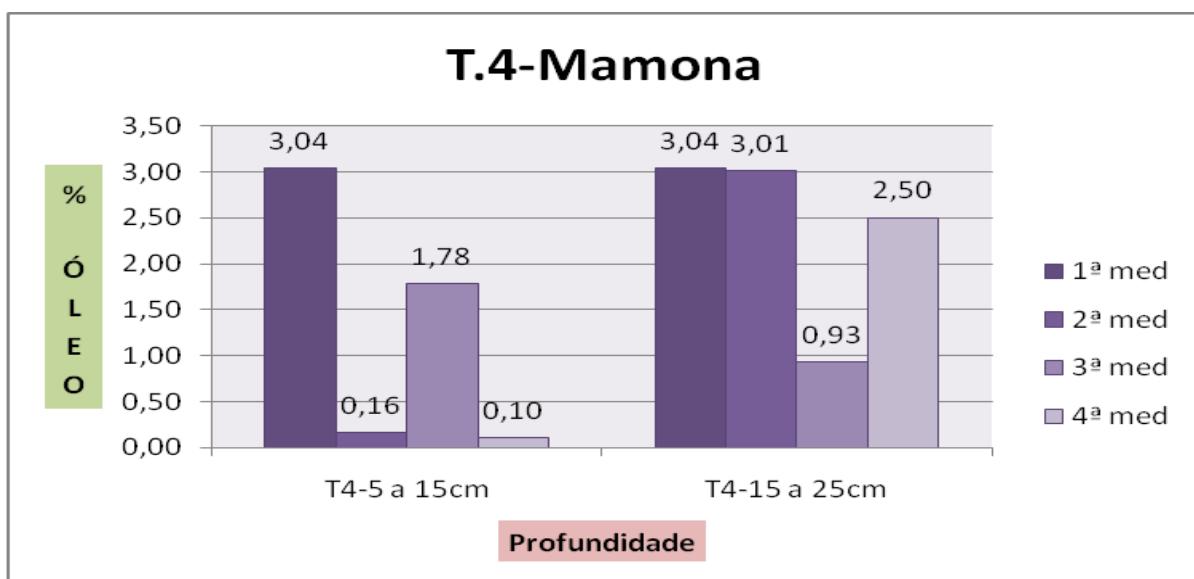


Gráfico 11 - Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T4 em duas profundidades, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.4.5. Cultivador T5 – Capim-braquiária

É uma gramínea de ciclo anual com reprodução por sementes e mudas, resistente à seca desenvolvendo-se tanto em solos úmidos quanto secos e apresentando pouca exigência em fertilidade e com bom crescimento em diversos tipos de solo. Pelo Gráfico 12, nota-se que ele finaliza seu ciclo de vida a partir do 14^a semana, pois suas sementes, agora maduras, foram disseminadas para o solo. Na vigésima primeira (21^a) semana, nos espécimes cultivados em solo, sem a presença do óleo mineral, observou-se o final do seu ciclo de vida com a sequidão de toda a planta.

Com isso, fica demonstrado que o óleo mineral isolante não promove alterações no seu ciclo de vida e nem é letal à planta na concentração inicial de óleo de 3,04 % no solo. Com isso, ratifica-se o já descrito por Rosa (2006, p. 118-144) que a referida planta é tolerante a solos contaminados com concentrações inferiores a 6% de petróleo. Em relação à altura, notou-se que o espécime cultivado com óleo teve um crescimento de 11 cm superior ao espécime cultivado no cultivador sem óleo.

Avaliando o desempenho da espécie (Gráfico 13) na profundidade de 5 a 15 cm, nota-se um decréscimo acentuado do percentual de óleo, o qual caiu de 3,04% da primeira medição para a última, com o valor de 2,92%. Na profundidade de 15 a 25 cm, nota-se um decréscimo abrupto de 3,04% para 2,00%, o que nos aponta uma planta que merece maiores estudos para o uso com a técnica de fitorremediação e descontaminação de resíduo com óleo mineral, pois apesar de ter cumprido seu ciclo de vida, ela reduziu em 21% o resíduo de óleo presente no solo inicial. Em relação às outras espécies estudadas, aponta-se o menor valor de descontaminação apurado.

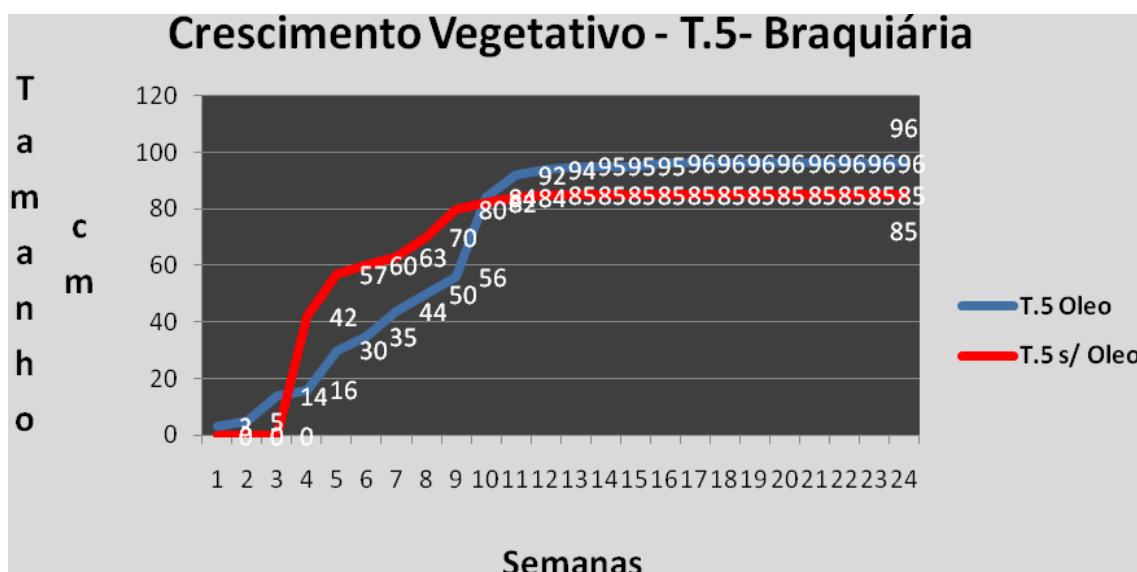


Gráfico 12 - Acompanhamento do crescimento, em centímetro, da espécie Braquiária, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

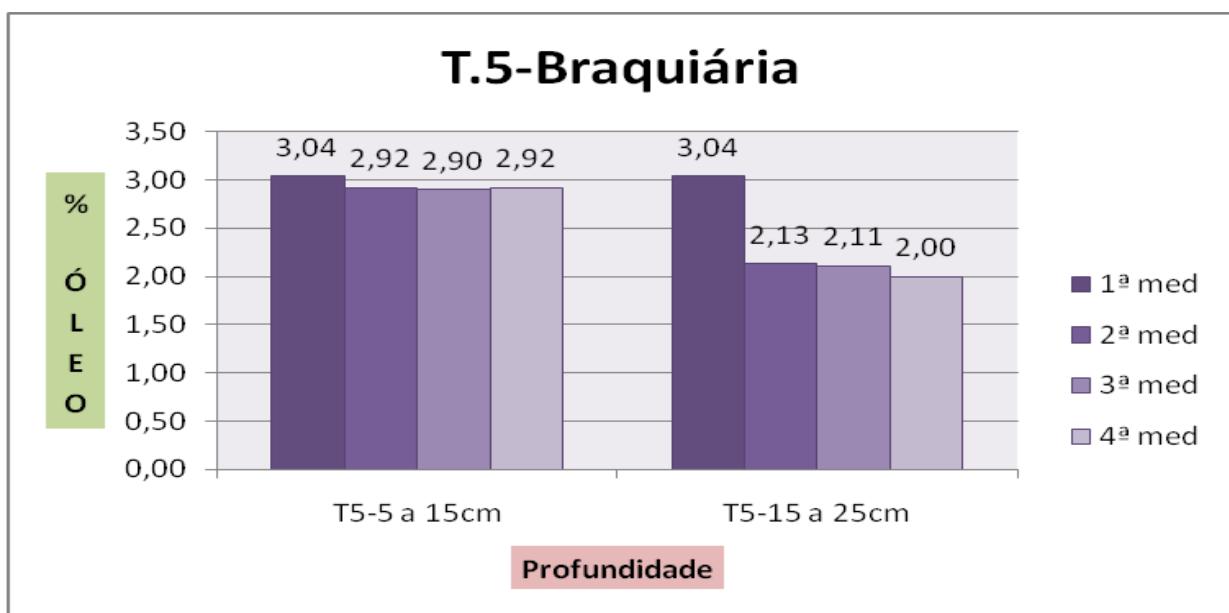


Gráfico 13 - Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T5 em duas profundidades, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.4.6. Cultivador T6 – Feijão Guandu

O porte desta planta é alto e ciclo semi-perene, a espécie possui sistema radicular pivotante, vigoroso que penetra em solos compactados e adensados. Os seus feijões são utilizados na alimentação humana e servem de alimento a animais. Na 14^a semana, nos cultivadores com óleo, observou-se que o Feijão Guandu apresentou algumas folhas com coloração amarelada. Na vigésima primeira (21^a) semana os espécimes cultivadas em solo, sem a presença do óleo mineral, seguia crescendo, porém sem engrossar o caule na mesma proporção.

Em relação à altura (Gráfico 14), notou-se que os espécimes cultivados nos cultivadores com resíduos de óleo mineral cresceram 39 cm a mais que os espécimes cultivados nos cultivadores com solo sem impregnação de óleo. Com isso, fica demonstrado que o óleo mineral isolante não promove alterações o seu ciclo de vida e nem é letal à planta na concentração inicial de óleo de 3,04% no solo.

Avaliando o desempenho da espécie (Gráfico 15) na profundidade de 5 a 15 cm, nota-se um decréscimo acentuado do percentual de óleo, o qual caiu de 3,04% da primeira medição para a última, com o valor de 1,00%. Na profundidade de 15 a 25 cm, nota-se um decréscimo abrupto de 3,04% para 0,10%, o que nos aponta ser uma planta com interessante e efetivo potencial para uso pela técnica de fitorremediação pelo seu bom crescimento em solo contaminado com óleo em relação ao solo sem óleo e uma descontaminação e degradação média de 58 % da quantidade de óleo inicial presente na amostra.

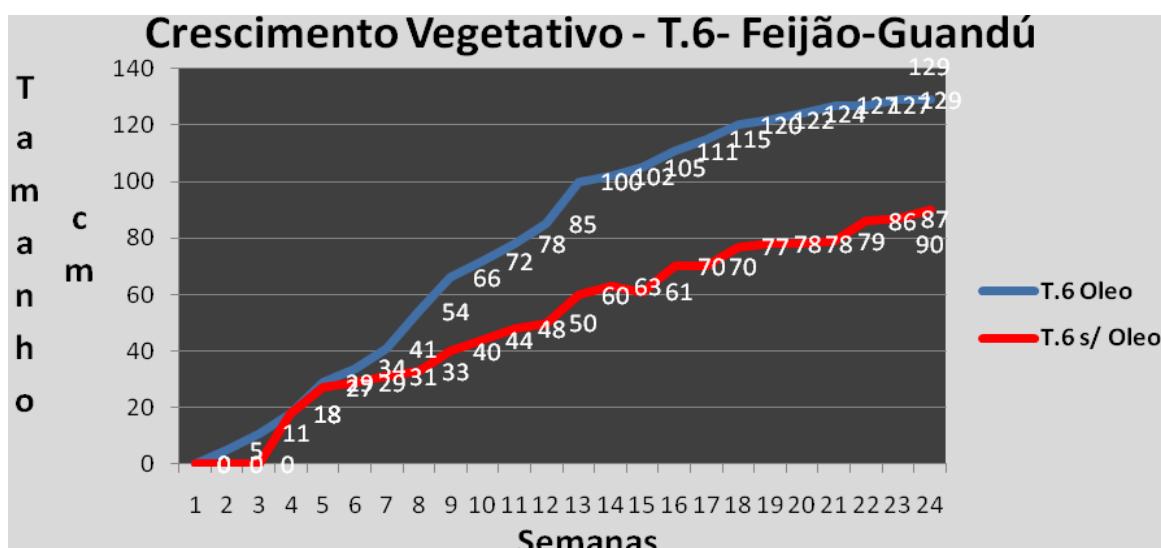


Gráfico 14 - Acompanhamento do crescimento, em centímetro, da espécie Feijão Guandú, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

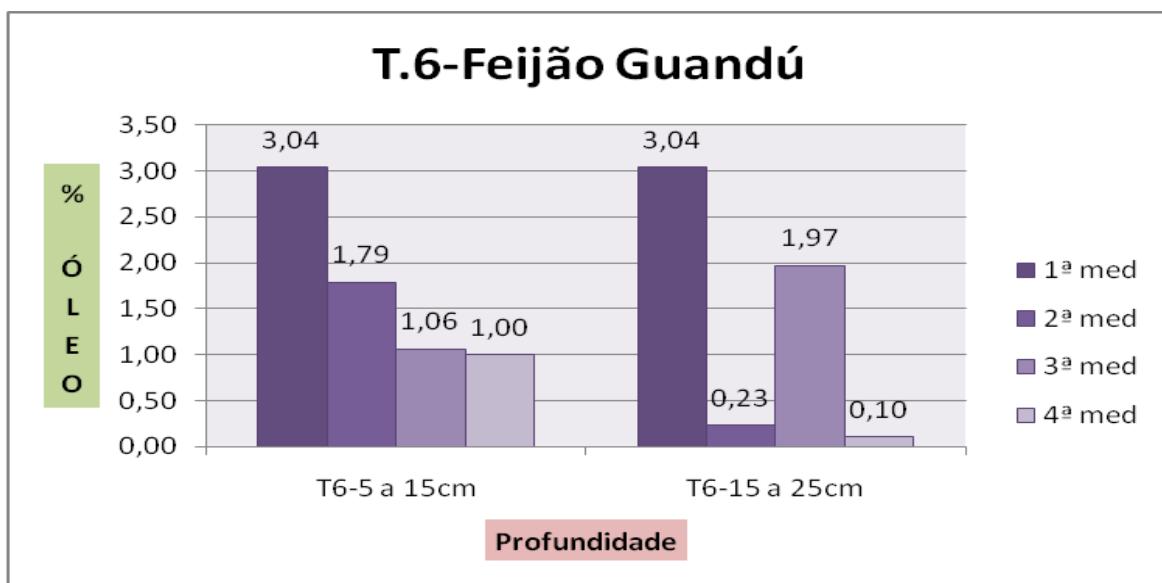


Gráfico 15 - Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T6 em duas profundidades, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.4.7. Cultivador T7 – Soja

É uma leguminosa de ciclo anual de 13 a 23 semanas, originária do extremo Oriente. Na 14^a semana, nos cultivadores com óleo, observou-se que as sementes de soja apresentaram deficiência em sua constituição física. Aparentemente, deduz-se que o óleo presente no solo estava prejudicando sua formação, função e constituição. Pelo Gráfico 16, nota-se que os espécimes cultivados - em solo com resíduo de óleo e sem óleo - finalizam seu ciclo de vida a partir da 17^a semana com o mesmo vigor e a mesma altura de 43 cm.

Na 19^a semana, nos cultivadores com óleo, foram replantadas novas sementes de soja. Na vigésima (20^a) semana, nos cultivadores com óleo, observou-se que as vagens de soja começaram a secar. Na vigésima primeira (21^a) semana nos espécimes cultivados em solo sem a presença do óleo mineral houve a secagem das vagens com o consequente fim do seu ciclo de vida.

Com isso, fica demonstrado que o óleo mineral isolante não promove alterações o seu ciclo de vida e nem é letal à planta na concentração inicial de óleo de 3,04% no solo. Avaliando o desempenho da espécie (Gráfico 17) na profundidade de 5 a 15 cm, nota-se um decréscimo acentuado do percentual de óleo, o qual caiu de 3,04% da primeira medição para a última, com o valor de 1,20%.

Na profundidade de 15 a 25 cm, nota-se um decréscimo abrupto de 3,04% para 1,70%, o que nos aponta uma planta interessante e com efetivo potencial para uso pela técnica de fitorremediação pelo seu bom crescimento em solo contaminado com óleo em relação ao solo sem óleo e uma descontaminação e degradação média de 42 % da quantidade de óleo inicial presente na amostra. Com isso, ratifica-se o

citado por Rosa (2006, p. 119-144), que a soja é tolerante a solos contaminados com concentrações de até 6% de petróleo.

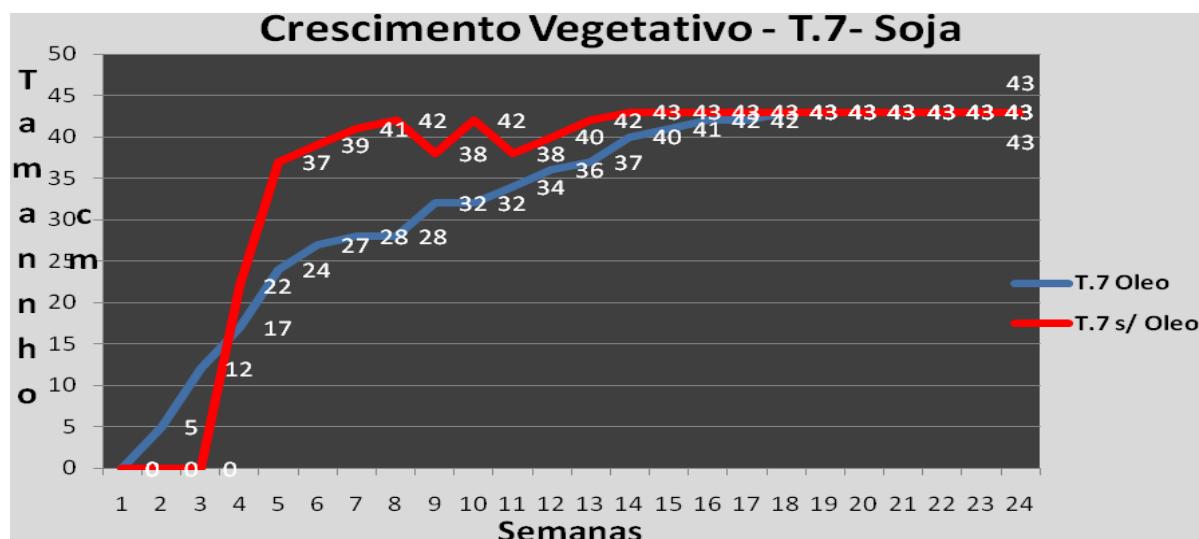


Gráfico 16 - Acompanhamento do crescimento, em centímetro, da espécie Soja, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

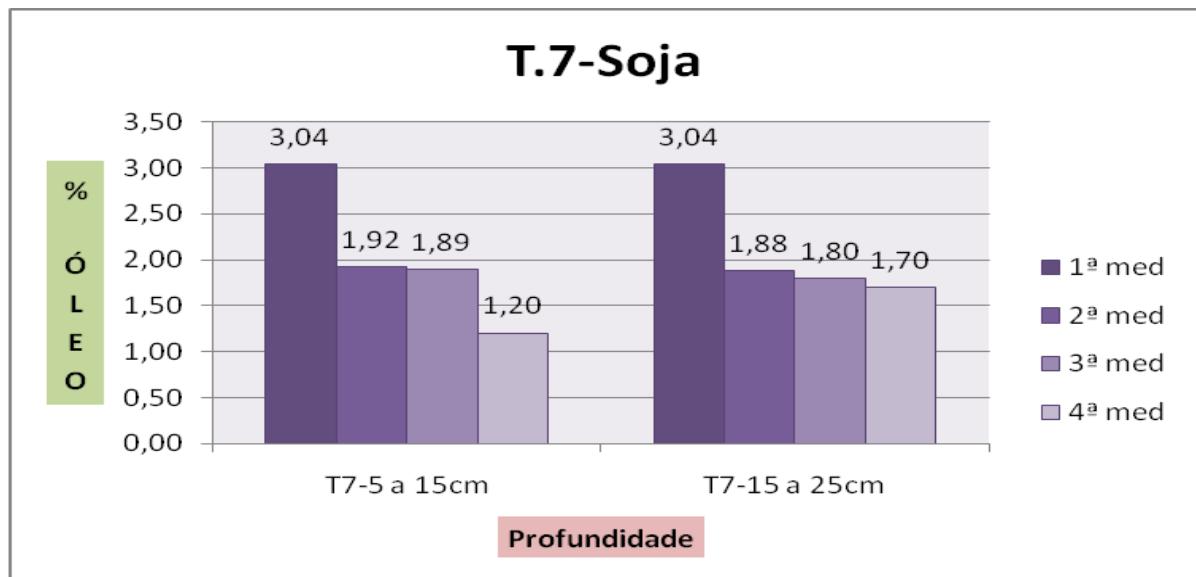


Gráfico 17 - Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T 7 em duas profundidades, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.4.8. Cultivador T8 – Sorgo

É uma planta de ciclo anual, de porte ereto, que possui elevada eficiência no uso d'água para produção de grãos e de restolho (matéria seca). Apresenta resistência aos períodos de estiagem, possui rebrota após ser cortado e é resistência às pragas e doenças. Possui altura média de 170 cm, sendo seu ciclo de 13 a 17 semanas.

Pelo Gráfico 18, observa-se que o espécime cultivado no cultivador com resíduos de óleo não logrou êxito no experimento, não suportando mais que 8 semanas de experimentos vindo à senescência. Sua altura máxima atingida, no cultivador com óleo foi de 12 cm. Avaliando o desempenho da espécie (Gráfico 19) na profundidade de 5 a 15 cm, nota-se um decréscimo do percentual de óleo, o qual caiu de 3,04% da primeira medição para a última, com o valor de 2,00%.

Na profundidade de 15 a 25 cm, nota-se um decréscimo de 3,04% para 0,88%, o que nos aponta que é uma planta que merece maiores estudos para o seu uso com a técnica de fitorremediação para descontaminação de resíduo com óleo mineral.

O Sorgo não resistiu à concentração de 3,04% de óleo mineral isolante, não obstante ter observado uma descontaminação média de 55% do óleo presente no solo do cultivador. Dessa forma ratifica-se o descrito por Giordani, Cecchi e Zanchi (2005, p. 678-681), que descreve que a referida espécie somente é tolerante a solos contaminados com baixas concentrações de petróleo, até 0,5%. Na 16^a semana, nos cultivadores com óleo, observou-se que houve a germinação de um espécime de Picão (*Bidens pilosa*) que se apresentava com 62 cm de altura.

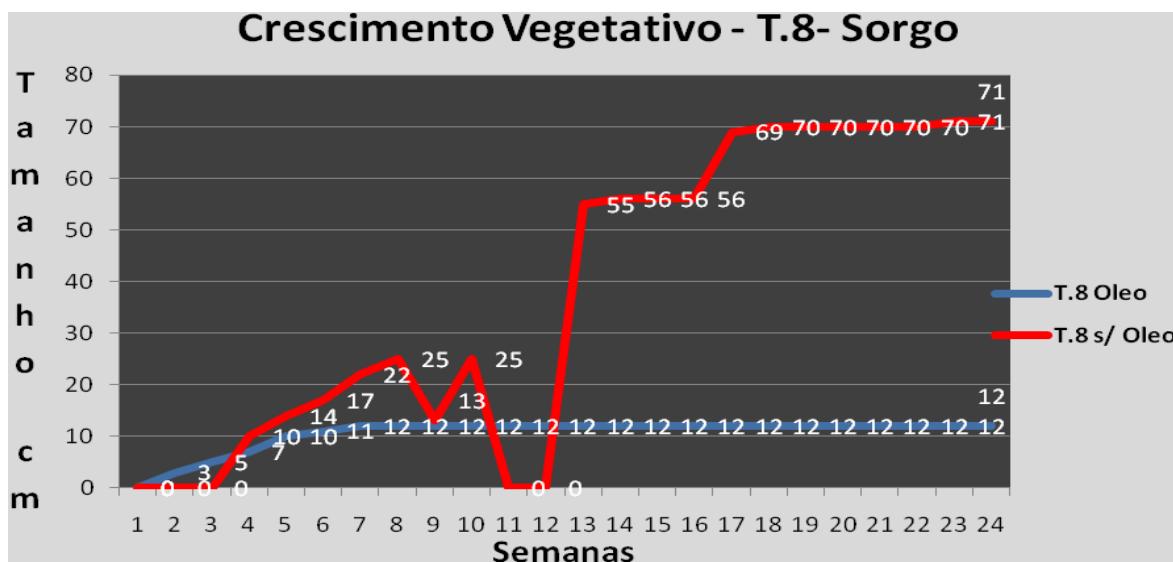


Gráfico 18 - Acompanhamento do crescimento, em centímetro, da espécie Sorgo, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

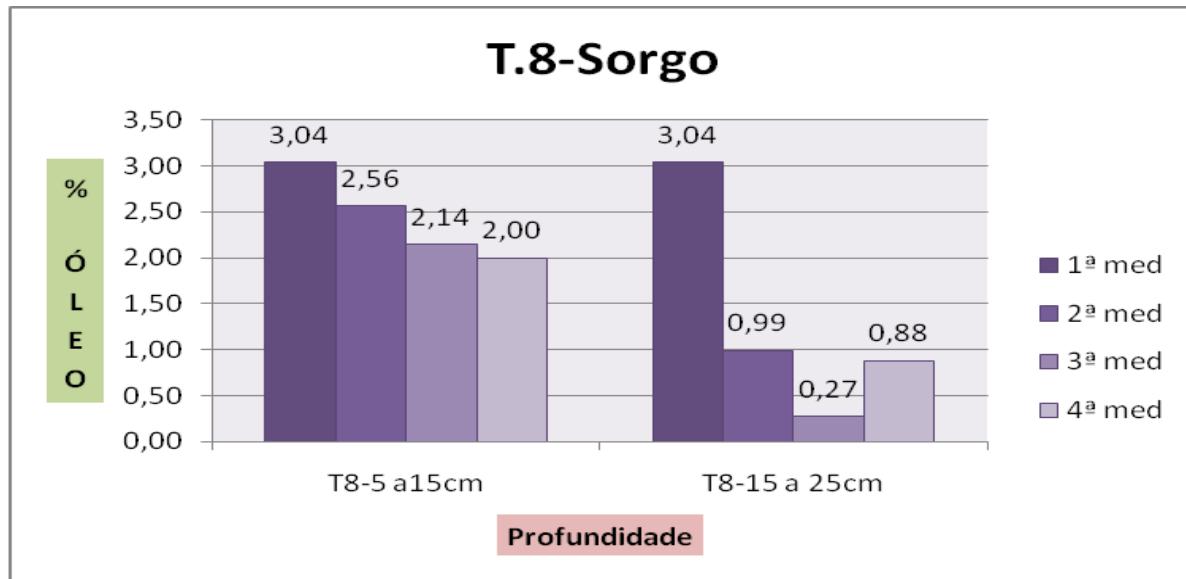


Gráfico 19 - Percentual de óleo presente nas amostras de solo do cultivador T8 em duas profundidades, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

3.5. Análise Crítica da Fitorremediação

Ao realizar uma análise minuciosa no experimento em questão observa-se que os custos envolvidos no processo da fitorremediação são ínfimos, pois envolve variáveis de baixo valor, a exemplo de sementes ou mudas de espécies facilmente encontradas na região do estudo.

Uma grande vantagem do processo fitorremediador é a oxidação do óleo na zona da rizosfera das plantas através dos seus constituintes primários, aliados à microbiota presente no ambiente, com a transformação e conversão do óleo em matéria orgânica, CO_2 e H_2O (g).

Observa-se, no material estudado, um decréscimo acentuado na descontaminação do solo na segunda medição e sua posterior elevação na medição seguinte (Gráficos 1 e 2 - T1 em Solos de 15-25 cm e T2 em Solos de 5-15cm). O que se justifica pela homogeneização da amostra de resíduo de solo impregnado com óleo em volume acima de uma tonelada, o que nem sempre é realizada com eficiência, por mais que se misture manualmente.

Não obstante às observações dos “gaps” na mistura, o que se deve ter em foco da análise é o aspecto global dos resultados obtidos, que em linhas gerais e ao seu término, observou-se uma redução significativa nos valores percentuais e iniciais de óleo apresentados.

Para a escolha das espécies vegetais para uso na fitorremediação foram adotados os seguintes critérios para a seleção das espécies: as espécies não serem comestíveis *in natura*, a fim de se evitar possíveis intoxicações alimentares de animais e de seres humanos; os frutos e sementes produzidos - conforme sua

constituição química - podem ser utilizados no fabrico de óleo e energia; através de observações de espécies resistentes a óleo, oriundo de vazamentos acidentais do constituinte química; trabalhos desenvolvidos com espécies Fitorremediadoras de substâncias orgânicas, em literatura nacional e internacional; pudessem ter um curto ciclo de vida para que os resultados pudessem ser observados ao final dos mesmos.

4. MINERALIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE OBTIDOS A PARTIR DA COMPOSTAGEM

Quando se realiza a compostagem dos resíduos orgânicos putrescíveis promove-se a sua logística reversa, seguindo as regras milenares da natureza, dando um destino ecológico aos resíduos úmidos. Quando se utiliza a compostagem como técnica para mineralização do resíduo impregnado com óleo mineral isolante, propõe-se a descontaminação do mesmo e a obtenção de um material inerte, classe II, com vistas ao seu reuso.

Os experimentos de compostagem, ora realizados, fazem uso de resíduos de solo e serragem impregnados de óleo mineral isolante oriundo de diferentes locais. Resíduos esses, urbanos e rurais, da região do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba que tem em sua gênese, o vazamento acidental operativo, de transporte ou o de sinistro de equipamentos portadores de óleo mineral utilizados nos sistemas de distribuição de energia elétrica.

Nos testes de laboratório e durante a sua mistura observam-se que os resíduos oleosos são facilmente misturados aos resíduos de matéria orgânica (húmus), pois ambos apresentam a mesma polaridade química.

Nos estudos de compostagem foram preparadas quatro (4) Baias (B), identificadas com a rotulagem: B1; B2; B3 e B4 para a compostagem das amostras preparadas; as baias foram fabricadas em alvenaria e o seu piso foi recoberto por uma lona plástica para evitar percolação de óleo mineral isolante para o solo. Para a preparação do material a ser compostado, também foi utilizada uma lona para impedir a impregnação do óleo no piso.

Dessa forma, a mistura foi preparada a partir dos seguintes componentes: resíduos de serragem e terra impregnada com óleo mineral; húmus; resíduos orgânicos em putrefação de origem de área verde e restaurante, com 45 dias de efetiva decomposição (Figura 51).



Figura 51: Preparação do resíduo oleoso para a compostagem nos compartimentos: B1, B2, B3 e B4, (2010).
Fonte: próprio autor.

Em cada baia (B), onde foram realizados os experimentos, foram depositados os materiais, já preparados, em quantidade aproximada de duzentos (200) litros, de forma que as misturas apresentassem as seguintes proporções nas respectivas baias:

- **B1** → (50% de resíduos de óleo mineral e terra) + (50 % de resíduos putrescíveis e húmus) (Figura 52);

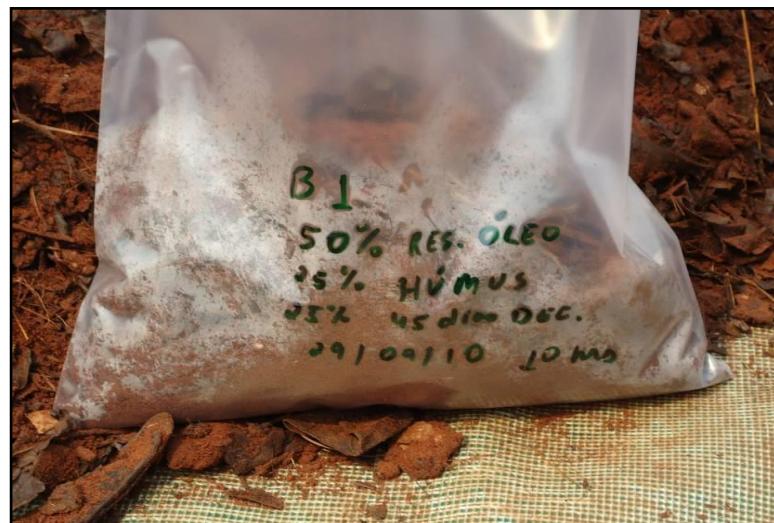


Figura 52: Amostra de resíduos para compostagem preparada com (50% de resíduos de óleo mineral e terra) + (50 % de resíduos putrescíveis e húmus), (2010).

Fonte: próprio autor.

- **B2** → (30 % de resíduos de óleo mineral e terra) + (70% de resíduos putrescíveis e húmus) (Figura 53);

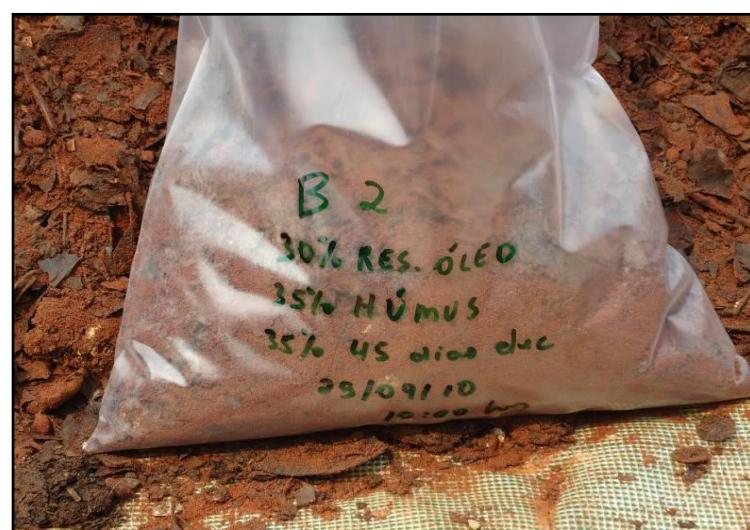


Figura 53: Amostra de resíduos para compostagem preparada com (30 % de resíduos de óleo mineral e terra) + (70% de resíduos putrescíveis e húmus), (2010).

Fonte: próprio autor.

- **B3** → (50% de resíduos de óleo mineral e serragem) + (50% de resíduos putrescíveis e húmus);
- **B4** → 100% resíduos óleo mineral e terra (Figura 54).



Figura 54: Preparação e mistura da terra contaminada com óleo mineral isolante para a compostagem, (2010).

Fonte: próprio autor.

O material contido nas baías era revolvido duas (2) vezes por semana e também era mantido úmido, a partir da irrigação do composto, sempre que necessário (Figuras: 55 e 56).



Figuras: 55 e 56: Revolvimento do material que estava sendo compostado em uma das baías disponíveis para o experimento, (2010).

Fonte: próprio autor.

Diariamente, com exceção dos domingos e feriados, foram realizadas medições das temperaturas dos núcleos nas baias: B1, B2, B3 e B4 em profundidade de 15 a 30 cm da parte externa superior em sentido ao centro da pilha, com o auxílio de um termômetro.

A maioria das medições foram realizadas no período da manhã, em horários próximos, de uma baia para outra e antes do revolvimento dos resíduos. Nos primeiros vinte (20) dias de compostagem dos resíduos observou-se que, no dia seguinte ao revolvimento, nas Baias: B1, B2 e B3 houve um ligeiro acréscimo de temperatura (Tabela 25). Os resíduos localizados em B4, não apresentaram alteração de temperatura, significativa, após o revolvimento, devido a falta de atividade metabólica de microrganismos.

Temperat. B 1	Temperat. B 2	Temperat. B 3	Temperat. B 4	Data	Tempo	Revolvim.
27°C – 14:21h	26°C – 14:28h	30°C – 14:32	24°C – 14:36h	01/10/2010	Sol	Sim
24°C – 07:28h	24°C – 07:32h	28°C – 07:37h	21°C – 07:43h	02/10/2010	Sol	Não
25°C – 10:17h	24°C – 10:22h	24°C – 10:27h	22°C – 10:30h	04/10/2010	Sol	Não
25°C – 07:52h	24°C – 07:58h	25°C – 08:04h	22°C – 08:09h	05/10/2010	Sol	Sim
25°C – 09:42h	26°C – 09:49h	29°C – 09:55h	22°C – 10:01h	06/10/2010	Nubl.	Não
26°C – 09:02h	25°C – 09:07h	28°C – 09:13h	22°C – 09:19h	07/10/2010	Sol	Não
26°C – 07:48h	25°C – 07:53h	27°C – 07:58h	22°C – 08:04h	08/10/2010	Sol	Sim
26°C – 06:30h	27°C – 06:36h	29°C – 06:41h	21°C – 06:46h	09/10/2010	Sol	Não
26°C – 06:51h	27°C – 06:57h	29°C – 07:03h	21°C – 07:09h	11/10/2010	Sol	Sim
27°C – 07:31h	27°C – 07:41h	30°C – 07:47h	21°C – 07:52h	13/10/2010	Sol	Não
26°C – 07:45h	26°C – 07:50h	30°C – 07:55h	22°C – 08:01h	14/10/2010	Sol	Não
27°C – 08:05h	27°C – 08:10h	31°C – 08:16h	23°C – 08:21h	15/10/2010	Nubl.	Sim
27°C – 06:32h	26°C – 06:37h	33°C – 06:42h	22°C – 06:47h	16/10/2010	Nubl.	Não

27°C – 07:44h	26°C – 07:50h	31°C – 07:55h	23°C – 08:00h	18/10/2010	Sol	Sim
26°C – 08:00h	26°C – 08:05h	30°C – 08:10h	23°C – 08:15h	19/10/2010	Nub.	Não
26°C – 07:40h	26°C – 07:44h	33°C – 07:49h	22°C – 07:53h	20/10/2010	Nubl.	Não
25°C – 07:41h	26°C – 07:45h	32°C – 07:50h	21°C – 07:55h	21/10/2010	Sol	Não
26°C – 07:39h	26°C – 07:44h	31°C – 07:49h	21°C – 07:54h	22/10/2010	Sol	Sim
26°C – 07:21h	26°C – 07:25h	30°C – 07:30h	22°C – 07:35h	23/10/2010	Nubl.	Não
25°C – 07:45h	26°C – 07:50h	30°C – 07:55h	21°C – 07:59h	25/10/2010	Sol	Sim
26°C – 08:00h	25°C – 08:06h	30°C – 08:11h	21°C – 08:17h	26/10/2010	Sol	Não

Tabela 25 – Acompanhamento diário: da temperatura, do tempo e do revolvimento dos resíduos nas baias de compostagem, (2010).

Fonte:elaborado pelo próprio autor.

Em linhas gerais, observa-se que as temperaturas nas Baías: B1, B2, B3 e B4 tiveram um decréscimo durante o processo de compostagem nas Baías de compostagem (Gráficos: 20, 21, 22, 23 e 24). Esta variação de temperatura ocorrida demonstra uma intensa ação de micro-organismos ocorrendo para decompor e minerealizar a massa compostada.

Na Baia 1, com 50% de resíduos de óleo mineral e terra mais 50 % de resíduos putrescíveis e húmus, a temperatura medida em graus Celsius que se inicia em 27°C, passa por oscilações durante o passar do tempo e declina para 21°C ao final do experimento.

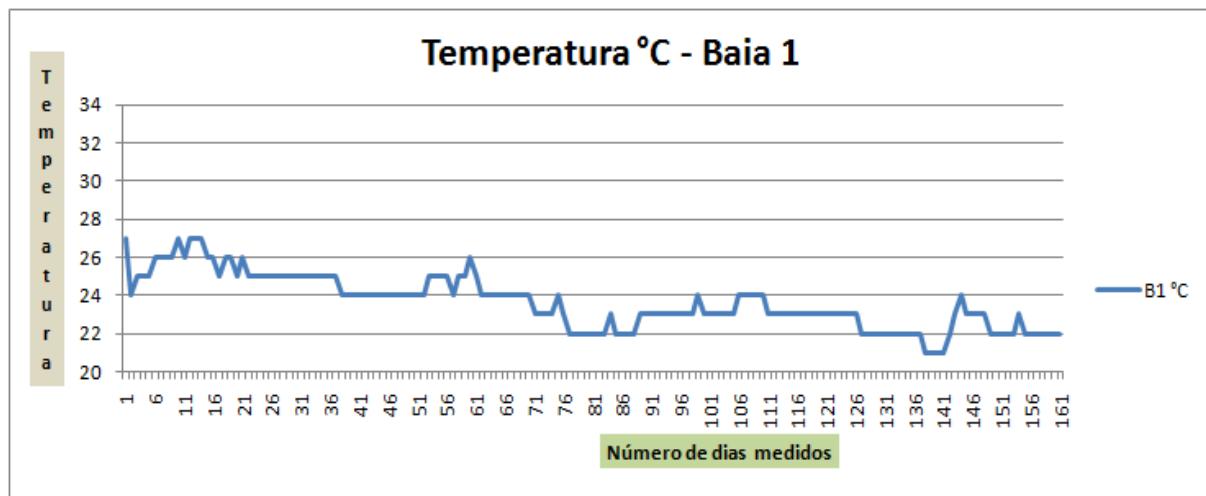


Gráfico 20 – Acompanhamento da temperatura do experimento de compostagem na Baia 1, (2010).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Na Baia 2, com 30 % de resíduos de óleo mineral e terra mais 70% de resíduos putrescíveis e húmus, a temperatura medida tem início com 26°C, se abaixa na primeira semana e logo em seguida se eleva dentro dos primeiros quinze (15) dias. Com o passar do tempo ela se declina para 21°C, ao final do experimento.

Em comparação às variações de temperatura demonstradas no Gráfico referente à Baia 1, nota-se muita semelhança no movimento oscilatório da linha de tendência e também nos níveis máximos e mínimos de temperatura.

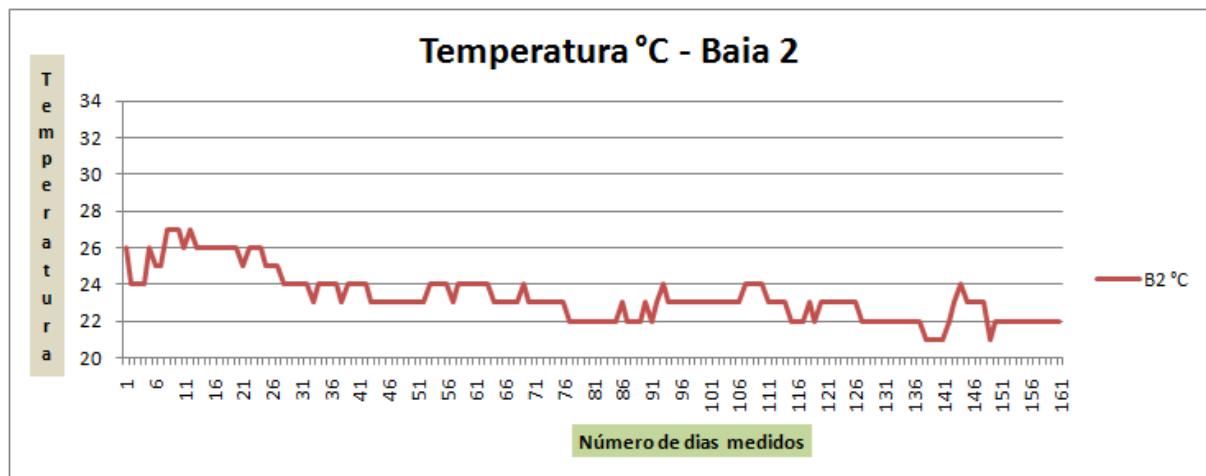


Gráfico 21 – Acompanhamento da temperatura do experimento de compostagem na Baia 2, (2011).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Na Baia 3, com 50% de resíduos de óleo mineral e serragem mais 50% de resíduos putrescíveis e húmus, a temperatura inicial medida tem seu valor apurado em 30°C, a maior temperatura apontada em todas as quatro (4) baías. Na primeira semana nota-se uma queda abrupta da temperatura, se vindo a elevar nos primeiros quinze (15) dias. Com o passar do tempo há o declínio para 22°C ao final do experimento.

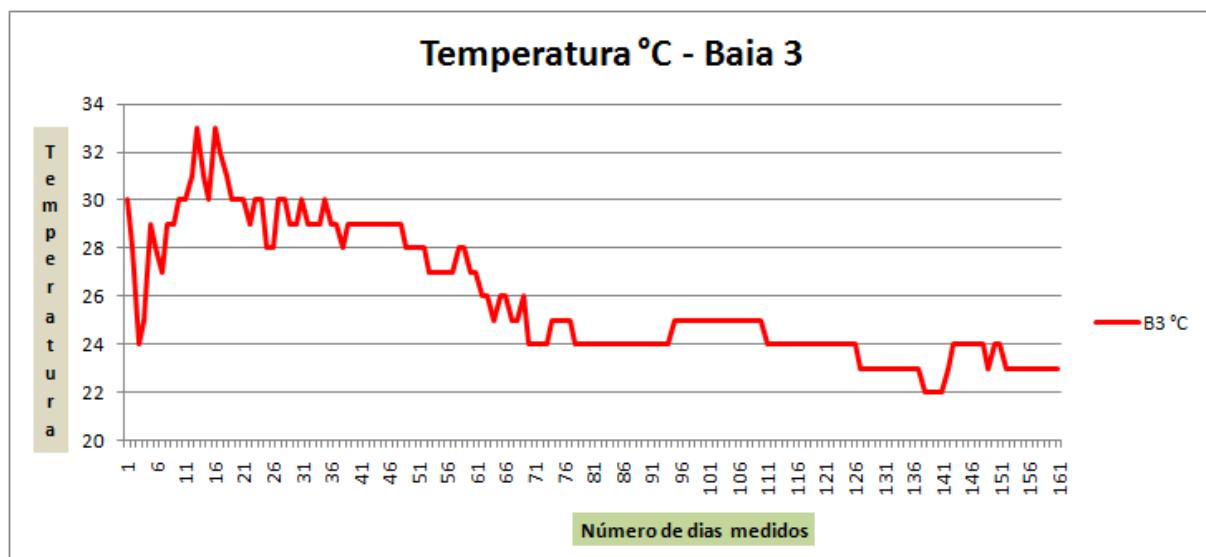


Gráfico 22 – Acompanhamento da temperatura do experimento de compostagem na Baia 3, (2011).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Na Baia 4, com toda a massa de resíduos composta por 100% resíduos óleo mineral e terra, a temperatura não passa por variações bruscas. A temperatura inicial medida tem seu valor apurado em 24°C, sendo a menor temperatura apontada dentre todas as quatro (4) baias.

Na primeira semana de compostagem observou-se uma leve queda da temperatura na massa do composto, o que corrobora e se alinha com os mesmos fatos que se observam nas baias: B1, B2 e B3.

Entretanto, de forma oposta ao que aconteceu nas outras baias, e nos primeiros (quinze) 15 dias, a temperatura permaneceu sempre abaixo da temperatura inicial, que na Baia 4 era de 24°C. Com a compostagem em andamento, próximo do seu final, houve o declínio da temperatura para 22°C.

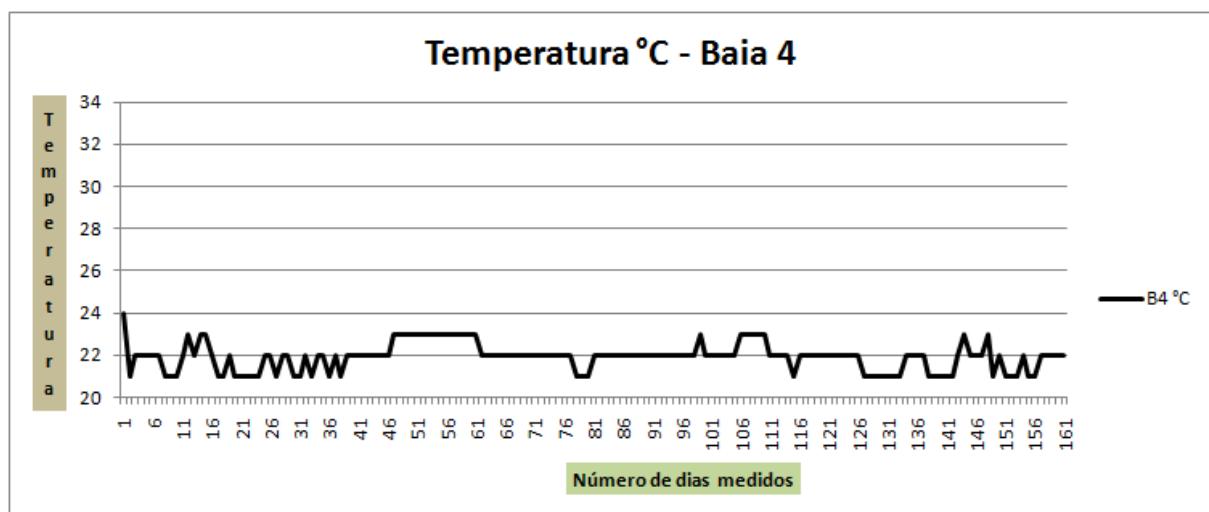


Gráfico 23 – Acompanhamento da temperatura do experimento de compostagem na Baia 4, (2011).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Observou-se uma influência direta do tempo na temperatura monitorada nas baias. Estando o tempo ameno, com chuva ou nublado as temperaturas medidas eram

sempre menores. O mesmo ocorria quando de muita insolação, havia um aumento nas mesmas.

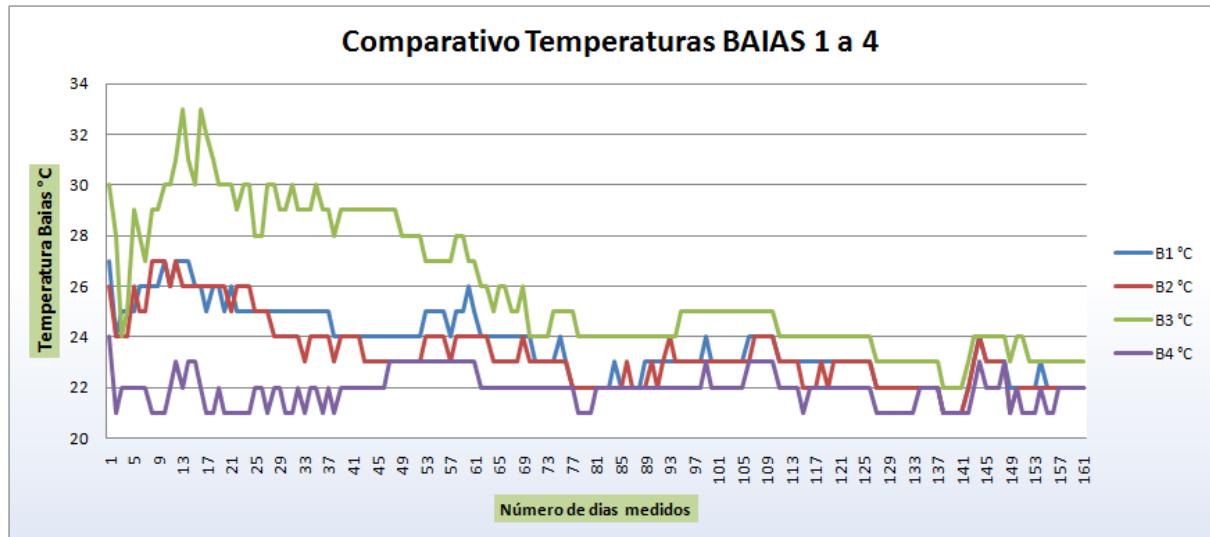


Gráfico 24 – Acompanhamento das temperaturas dos experimentos de compostagem nas Baías: B1, B2, B3 e B4, (2011).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Foram coletadas amostras dos resíduos para análise: da quantidade de óleo mineral isolante; das espécies de hidrocarbonetos presentes; da presença e também da respirometria dos micro-organismos presentes e para a realização de experimento com processos oxidativos avançados.

Foram utilizados os laboratórios da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Campus Santa Mônica e Campus Pontal (Ituiutaba-MG). A parte da qualificação dos hidrocarbonetos foi realizada através do Laboratório Solução Ambiental, na cidade de São Carlos – SP, de acordo com a Tabela 26.

No dia 15/10/2010, logo após a medição da temperatura, foram acrescentados dez (10) litros de resíduos orgânicos putrescíveis (com 35 dias de maturação) nas baias: B1, B2 e B3. O acréscimo de material compostável ocorreu para que os micro-organismos decompositores fossem estimulados a continuar o seu trabalho, bem como promover o suprimento de alimento para o período futuro de decomposição.

Mensalmente, durante os seis meses de pesquisa da compostagem, foram retiradas as amostras das composteiras: Baias: B1, B2, B3 e B4. As amostras foram encaminhadas para o departamento de Química da UFU para análise do teor de óleo. Os resultados amostrados do percentual de óleo são descritos no Gráfico 25.

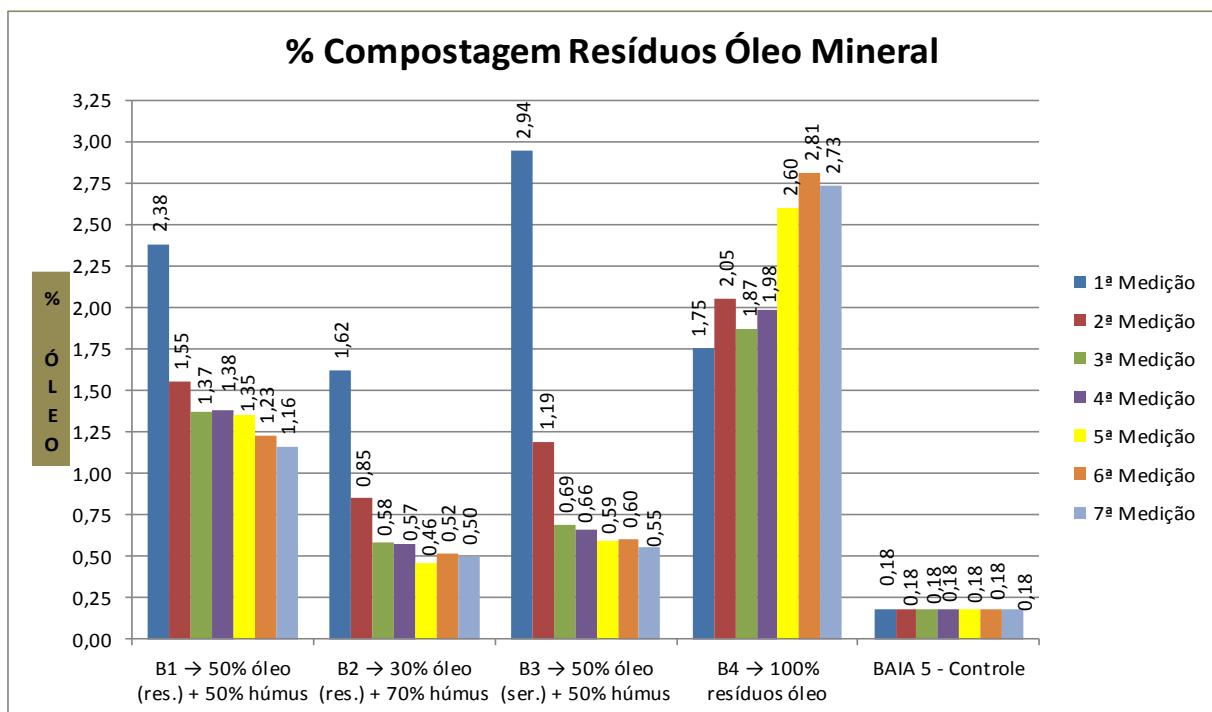


Gráfico 25 – Acompanhamento do percentual de degradação do óleo mineral e óleo vegetal presentes nas amostras das baias: B1, B2, B3 e do óleo mineral da baia B4, (2011).
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Ainda de acordo com o Gráfico 24, observa-se que há um declínio muito acentuado no percentual de óleo nas baias (B) onde houve a introdução do húmus e do material semi compostado. Destaque é dado à temperatura mais amena durante todo o processo de compostagem na baia quatro (B4) onde não houve a introdução do húmus e nem do material semi compostado.

Isso demonstra uma ausência efetiva em maior número de micro-organismos na massa do composto e também uma lenta decomposição do óleo, o que se confirma através das análises químicas realizadas nos resíduos com óleo e demonstradas no gráfico comparativo.

- Baia 1: analisando-se o desempenho do material compostado na Baia 1 (B1), obteve-se, em seis (6) meses de compostagem, uma redução de 2,38% para 1,16%, na quantidade de óleo presente na amostra, o que demonstra ser uma técnica satisfatória e com boa aceitação para a mineralização desse contaminante.
- Baia 2: analisando-se o desempenho do material compostado na Baia dois (B2), obteve-se, em seis (6) meses de compostagem, uma redução de 1,62% para 0,50% na quantidade de óleo presente na amostra, o que demonstra ser uma técnica muito boa e de grande interesse para a mineralização desse contaminante.
- Baia 3: analisando-se o desempenho do material compostado na Baia três (B3), obteve-se, em seis (6) meses de compostagem, uma redução de 2,94% para 0,55% na quantidade de óleo presente na amostra, o que demonstra ser uma excelente técnica com boa aceitação e de grande interesse para a mineralização desse contaminante; dessa

forma, registra-se o melhor resultado apurado na realização da compostagem dos resíduos de óleo, dentre as 4 baías: B1, B2, B3 e B4 onde foram realizados os experimentos.

- Baia 4: analisando-se o desempenho do material compostado na Baia quatro (B4), obteve-se, em seis (6) meses de compostagem, um aumento de 1,75% para 2,73% na quantidade de óleo presente na amostra, o que demonstra ser uma técnica, realizada nestes moldes, que não agrega valor e necessita de maiores estudos para a mineralização desse contaminante; dessa forma, registra-se o pior resultado apurado na realização da compostagem dos resíduos de óleo, dentre as quatro (4) baías: B1, B2, B3 e B4; depreende-se, que não houve a compostagem dos resíduos, mas a união das moléculas de óleo presentes na amostra. Ressalta-se que na referida baia 4 (B4) não houve a introdução do material compostado (húmus) e nem do material úmido em decomposição.

Observando-se as baías: B1, B2 e B3, onde foram encontrados os melhores resultados obtidos com a compostagem, e comparando-o com a temperatura média alcançada durante o experimento, registra-se um processo muito mais intenso de decomposição e ação de micro-organismos dentre as baías participantes do experimento. Em relação à baia B3, um dos fatores que contribuíram para o excelente resultado obtido de 81% de redução do percentual de óleo no resíduo pode ser atribuído à serragem. A serragem, o húmus e o material orgânico putrescível semi compostado, por serem porosos, apresentam partículas com pequenos espaços entre eles, denominados “poros” ou espaços intermoleculares.

Referidos espaços conseguem armazenar ar e também o gás oxigênio, o qual é utilizado pelos microrganismos aeróbias na digestão e oxidação da matéria orgânica - óleo mineral, óleo vegetal e resíduo orgânico putrescível (Figura 57).



Figura 57: Material formado por húmus, resíduos orgânicos putrescíveis semi compostados e terra contaminada com óleo mineral isolante e óleo vegetal, (2011).
Fonte: próprio autor.

Como a compostagem na Baia B4 fez uso somente de terra impregnada com óleo mineral e os espaços intermoleculares nesse material são reduzidos, observa-se a grande ineficiência do processo utilizando somente o referido material na realização da compostagem dos resíduos impregnados com óleo.

Na Tabela 26, observa-se o Laudo Técnico expedido pelo Laboratório vinculado à Universidade Federal de São Carlos, a partir da realização de análises com os resíduos de Óleo Mineral Isolante, após o mesmo passar pelo processo de compostagem. Nele se observa o quanto são satisfatórios os resultados com mineralização dos constituintes que conferem periculosidade ao óleo mineral isolante.



Laudo Técnico

PR 014-2011

001-0511

DADOS DO CLIENTE

Nome: CEMIG

Endereço: Não foi informado

CNPJ/CPF: Não foi informado

IE: Não foi informado

DADOS DA AMOSTRA

SAC Cadeia de Custódia	Identificação:	Tipo de Amostra: Solo
	Responsável pela Coleta: Prof. Luiz Alfredo Pavanin	
	Amostragem: Plano de amostragem não informado.	
	Dados da Coleta: 18/04/2011	
	Chegada da Amostra: 23/04/2011	

Temperatura no Recebimento: 19°C
Início/Término das Análises: 25/04/2011 a 09/05/2011


Hidrocarbonetos Aromáticos Voláteis

Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
Benzeno	0,02	0,02	< 0,02	0,06	0,08	0,15	ND ⁽⁴⁾
Estireno	25	0,01	< 0,01	15	35	80	ND
Etilbenzeno	0,02	0,02	< 0,02	35	40	95	ND
Tolueno	0,02	0,02	< 0,02	30	30	75	ND
Xilenos	0,02	0,02	< 0,02	25	30	70	ND

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
Antraceno	0,01	0,01	< 0,01	-	-	-	ND
Benzo(a)antraceno	0,01	0,01	< 0,01	9	20	65	ND
Benzo(k)fluoranteno	0,01	0,01	< 0,01	-	-	-	ND
Benzo (g,h,i) perileno	0,01	0,01	< 0,01	-	-	-	ND
Benzo(a)pireno	0,01	0,01	< 0,01	0,4	1,5	3,5	ND
Criseno	0,01	0,01	< 0,01	-	-	-	ND
Dibenzo(a,h)antraceno	0,01	0,01	< 0,01	0,15	0,6	1,3	ND
Fenantreno	0,01	0,01	< 0,01	15	40	95	ND
Indeno (1,2,3) pireno	0,01	0,01	< 0,01	2	25	130	ND
Naftaleno	0,01	0,01	< 0,01	30	60	90	ND

Página 1 de 4

Solução Ambiental - Análises e Consultoria Ltda. CNPJ 06268384/0001-4 - ART 17985-F
 Prof.º Dr.º Maria Olímpia de Oliveira Rezende - (16) 3376 0142 - <maria.olimpia@saac.com.br>
 Registro A0080 2009

**Laudo Técnico****PR 014-2011****001-0511****Benzenos Clorados**

Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
Monoclorobenzeno	10	0,01	<0,01	40	45	120	ND
1,2 Diclorobenzeno	5	0,01	<0,01	150	200	400	ND
1,3 Diclorobenzeno	5	0,01	<0,01	-	-	-	ND
1,4 Diclorobenzeno	5	0,01	<0,01	50	70	150	ND
1,2,3 Triclorobenzeno	5	0,01	<0,01	5	15	35	ND
1,2,4 Triclorobenzeno	5	0,01	<0,01	7	20	40	ND
1,3,5 Triclorobenzeno	5	0,01	<0,01	-	-	-	ND
1,2,3,4 Tetraclorobenzeno	5	0,01	<0,01	-	-	-	ND
1,2,3,5 Tetraclorobenzeno	5	0,01	<0,01	-	-	-	ND
1,2,4,5 Tetraclorobenzeno	5	0,01	<0,01	-	-	-	ND
Hexaclorobenzeno	5	0,01	<0,01	0,005	0,1	1	ND


Etanos Clorados

Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
1,1 Dicloroetano				8,5	20	25	ND
1,2 Dicloroetano	20	0,01	<0,01	0,15	0,25	0,50	ND
1,1,1 Tricloroetano				11	11	25	ND

Etenos Clorados

Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
Cloreto de Vinila	5	0,001	<0,001	0,005	0,003	0,008	ND
1,1 Dicloroeteno	20	0,001	<0,001	5	3	8	ND
1,2 Dicloroeteno (cis)	5	0,5	<0,5	1,5	2,5	4	ND
1,2 Dicloroeteno (trans)	5	0,5	<0,5	4	8	11	ND
Tricloroeteno	5	0,02	<0,02	7	7	22	ND
Tetracloroeteno	5	0,01	<0,01	4	5	13	ND

Metanos Clorados

Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
Diclorometano	20	0,01	<0,01	4,5	9	15	ND
Clorofórmio	5	0,01	<0,01	3,5	5	8,5	ND
Tetracloroeto de carbono	5	0,01	<0,01	0,5	0,7	1,3	ND

Página 2 de 4

Solução Ambiental - Análises e Consultoria Ltda. CNPJ 06268384/0001-4 - ART 17985-F
 Prof.º Dr.º Maria Olímpia de Oliveira Rezende - (16) 3376 0142 - <maria.olimpia@saac.com.br>
 Registro A0080 2009

**Laudo Técnico****PR 014-2011****001-0511****Fenóis Clorados**

Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
2 Clorofenol	5	0,01	<0,01	0,5	1,5	2	ND
2,4 Diclorofenol	5	0,01	<0,01	1,5	4	6	ND
3,4 Diclorofenol		0,01	<0,01	1	3	6	ND
2,4,5 Triclorofenol		0,01	<0,01	-	-	-	ND
2,4,6 Triclorofenol	5	0,01	<0,01	3	10	20	ND
2,3,4,5 Tetraclorofenol		0,01	<0,01	7	25	50	ND
2,3,4,6 Tetraclorofenol		0,01	<0,01	1	3,5	7,5	ND
Pentaclorofenol	5	0,01	<0,01	0,35	1,3	3	ND

**Fenóis Não Clorados**

Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
Cresóis	10	0,01	<0,01	6	14	19	ND
Fenóis totais	20	0,1	<0,1	5	10	15	ND

Ésteres Ftálicos

Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
Dietilexil ftalato	10	0,01	<0,01	1,2	4	10	ND
Dimetil ftalato	10	0,01	<0,01	0,5	1,6	3	ND
Di-n-butil ftalato	10	0,01	<0,01	-	-	-	ND

Pesticidas Organoclorados

Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
Aldrin	5	0,005	<0,005	0,003	0,01	0,03	ND
Dieldrin	5	0,01	<0,01	0,2	0,6	1,3	ND
Endrin	5	0,01	<0,01	0,4	1,5	2,5	ND
DDT (isômeros)	5	0,01	<0,01	0,55	2	5	ND
DDD		0,01	<0,01	0,8	3	7	ND
DDE		0,01	<0,01	0,3	1	3	ND
HCH beta		0,001	<0,001	0,03	0,1	5	ND
Lindano (γ -BHC)	5	0,001	<0,001	0,02	0,07	1,5	ND

Página 3 de 4

Solução Ambiental - Análises e Consultoria Ltda. CNPJ 06268384/0001-4 - ART 17985-F
 Prof.ª Dr.ª Maria Olímpia de Oliveira Rezende - (16) 3376 0142 - <maria.olimpia@saac.com.br>
 Registro A0080-2009



Laudo Técnico

PR 014-2011

001-0511

PCBs							
Parâmetro analítico	Incerteza da medida (%)	Limite de detecção mg kg ⁻¹	Branco mg kg ⁻¹	VMP ⁽¹⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽²⁾ mg kg ⁻¹	VMP ⁽³⁾ mg kg ⁻¹	Resultado mg kg ⁻¹
PCBs Total	5	0,005	<0,005	0,01	0,03	0,12	ND

Informações:

Informações adicionais:	⁽¹⁾ VMP - Valor máximo permitido para intervenção no solo em área agrícola pela CETESB – Companhia de Saneamento Ambiental – Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005; ⁽²⁾ VMP - Valor máximo permitido para intervenção no solo em área residencial pela CETESB – Companhia de Saneamento Ambiental – Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005; ⁽³⁾ VMP - Valor máximo permitido para intervenção no solo em área industrial pela CETESB – Companhia de Saneamento Ambiental – Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005; ⁽⁴⁾ ND – Não detectado.
Metodologia(s) utilizada(s):	Os parâmetros orgânicos e agrotóxicos foram determinados pelos métodos EPA 8260B, 8270D, 8081A, 8082 e 528.
Desvios, adições ou exclusões do método de ensaio:	Não se aplica.
Opiniões/interpretações:	Não se aplica.
Referência(s):	CETESB – Companhia de Saneamento Ambiental – Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005
Comparação com requisitos e/ou especificações:	<i>Conclusão:</i> A amostra apresenta conformidade com as especificações da norma da CETESB – Companhia de Saneamento Ambiental – Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.

Tabela 26- Laudo Técnico de Resíduo de Óleo Mineral Isolante, após o mesmo passar pelo processo de compostagem.

Fonte: Universidade Federal de São Carlos (2011).

5. ACOMPANHAMENTO DA BIODEGRADAÇÃO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE PELO MÉTODO DE RESPIROMETRIA DE BARTHA.

5.1. Considerações sobre a Respirometria

A respirometria, objetivo deste experimento, foi estudar a biodegradação de óleo mineral isolante utilizando-se o método respirométrico de Bartha. O experimento foi realizado utilizando-se como referência a norma técnica L 6.350 “Solos – Determinação da Biodegradação de Resíduos: método respirométrico de Bartha” (CETESB, 1990).

A respiração da comunidade microbiana do solo tem sido utilizada como indicador de atividade biológica em seu perfil. Esta metodologia constitui uma importante ferramenta para avaliar o potencial de biodegradação de compostos orgânicos dispostos no solo, pois se considera que há uma correlação entre a produção de CO₂ e a biodegradação da matéria orgânica.

O respirômetro de Bartha e Pramer (1965) é um sistema fechado, constituído de duas câmaras interligadas, onde ocorrem a biodegradação do resíduo e a remoção do CO₂ produzido durante o processo (Figura 70). Nos respirômetros, o CO₂ é absorvido pela solução de KOH (0,2 N) adicionada no interior do braço lateral. A titulação do KOH, após determinado período de incubação, permite o cálculo da quantidade de CO₂ gerado no processo, durante o período de tempo considerado.

Para a execução do experimento de biodegradação, primeiramente determinou-se a capacidade de campo do latossolo, latossolo impregnado com óleo mineral isolante, material compostado da Baia 3 (50% de resíduos de óleo mineral e serragem) + (50% de resíduos putrescíveis e húmus) e as misturas de 50/50 e 70/30 % de

composto e latossolo impregnado com aproximadamente 3% de óleo isolante, respectivamente. A umidade inicial do solo foi determinada e corrigida para 60 % da capacidade de campo do solo. A correção da umidade foi realizada mediante a adição de água destilada ao sistema.

Nos experimentos respirométricos, os frascos foram preparados em triplicata (3 x 50 gramas de amostra) e incubados a 28 °C em estufa bacteriológica. O CO₂ produzido foi capturado pela solução de KOH (10 mL; 0,2 N) localizada no braço lateral do respirômetro.

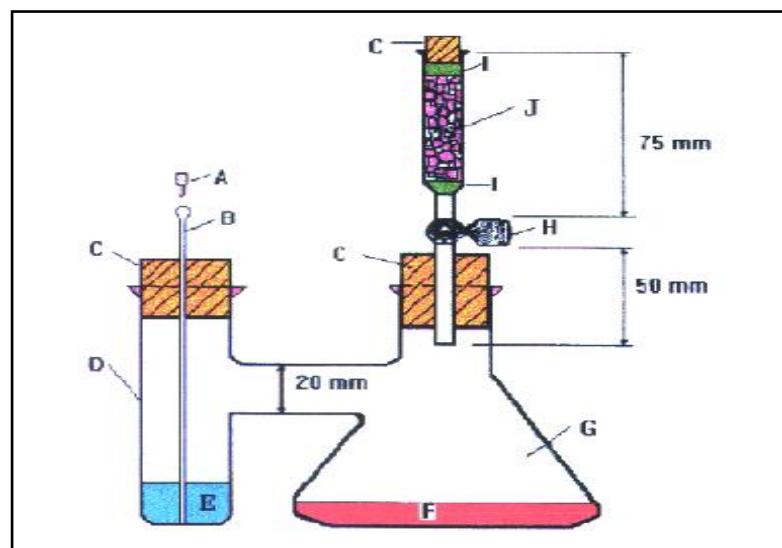


Figura 58: Representação do Respirômetro de Bartha. A: Tampa da cânula. B: Cânula (diâmetro entre 1 e 2 mm). C: Rolha de borracha. D: Braço lateral (diâmetro ~ 40mm; altura ~ 100 mm). E: Solução de KOH. F: Solo. G: Frasco Erlenmeyer (250 mL). H: Válvula. I: Suporte (lã de vidro). J: Filtro de cal sodada (diâmetro ~ 15mm; altura ~ 40 mm).

Fonte: CETESB (1990).

Esta solução foi periodicamente retirada com seringa e a quantidade de gás carbônico absorvida foi medida pela titulação do KOH residual (após a adição de

solução de cloreto de bário (1 mL; 1,0N) com uma solução padronizada de HCl (0,1 N).

Após a coleta do KOH, os respirômetros foram aerados durante aproximadamente 1,0 minuto, utilizando-se um aerador para aquários contendo uma cânula com filtro de ascarita (cal sodada) para que não fosse introduzido CO₂ externo ao sistema. Após a aeração, 10 mL de KOH isento de CO₂ era imediatamente introduzido no braço lateral do respirômetro e incubado novamente para as análises futuras.

5.2. Análise Crítica dos Resultados

Os Gráficos 26 e 27 representam as médias dos valores de CO₂ produzidos nas triplicatas de cada tratamento até o final da incubação. Observa-se que a maior produção de CO₂ ocorreu, respectivamente, nos tratamentos contendo 50 e 30 % de latossolo impregnado com óleo isolante, seguido dos ensaios respirométricos contendo apenas o material compostado.

Tanto o latossolo sem óleo isolante quanto o latossolo impregnado com este material exibiram um perfil de produção de CO₂ muito próximos, porém com valores bastante inferiores ao material compostado e aos dois tratamentos (50/50 e 70/30) que expressaram os maiores valores.

A presença conjunta tanto de competentes microrganismos biodegradadores quanto de matéria orgânica a ser degradada infere em uma maior produção de CO₂ já que este é um parâmetro indireto na medida do metabolismo microbiano.

O perfil na produção de CO₂ nos experimentos contendo latossolo impregnado com óleo e do material compostado evidencia a competência metabólica do sistema na

biodegradação do óleo presente. Este tipo de metabolismo expressa a presença de microrganismos adaptados à degradação deste tipo de material oleoso.

No presente caso, os microrganismos eram provenientes do material compostado da Baia 3. Estes microrganismos pré-adaptados são de fundamental importância em processos de biodegradação, pois a presença destes provoca uma diminuição da fase “lag” da curva de crescimento microbiano em sistemas fechados que é diretamente proporcional à velocidade do processo da metabolização do óleo isolante.

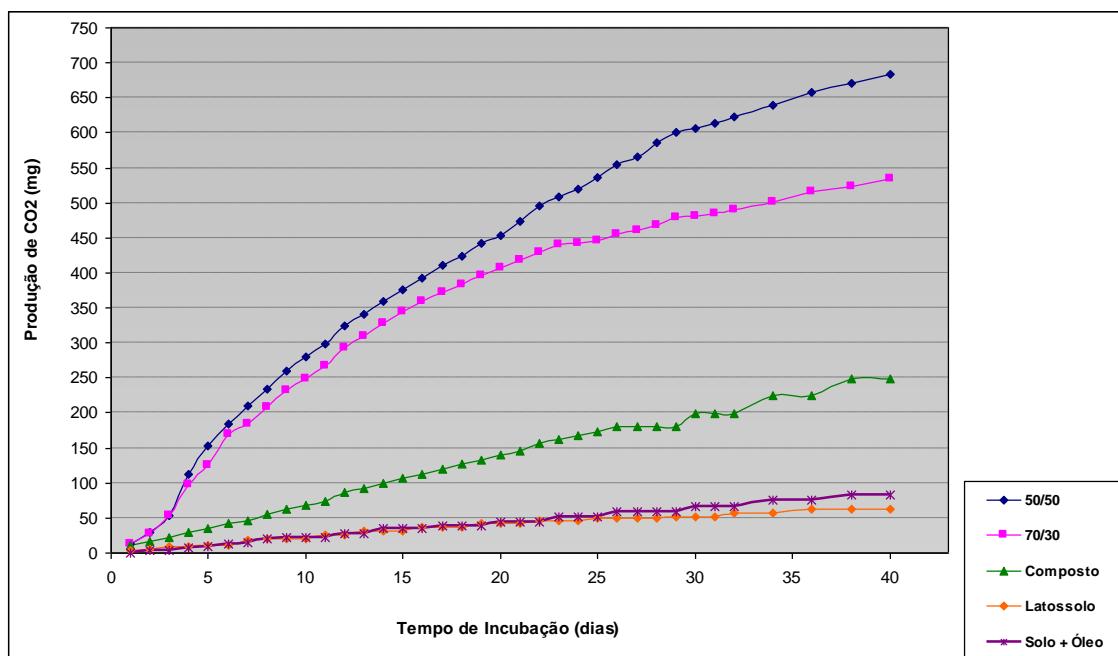


Gráfico 26: Produção acumulada de CO₂ (mg) nos respirômetros durante 40 dias de incubação a partir das amostras 50/50 (50 % de composto e 50% de latossolo impregnado com óleo); 70/30 (70 % de composto e 30% de latossolo impregnado com óleo), composto, latossolo e latossolo impregnado com óleo, (2011).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A ausência destes microrganismos adaptados não permite que o material seja biodegradado, como pode ser evidenciado no experimento contendo apenas latossolo impregnado com óleo.

A maior produção de CO₂ pelo material compostado, quando comparado ao latossolo e latossolo com óleo, evidencia a respiração microbiana deste material que continha uma maior quantidade de matéria orgânica residual proveniente do sistema de compostagem.

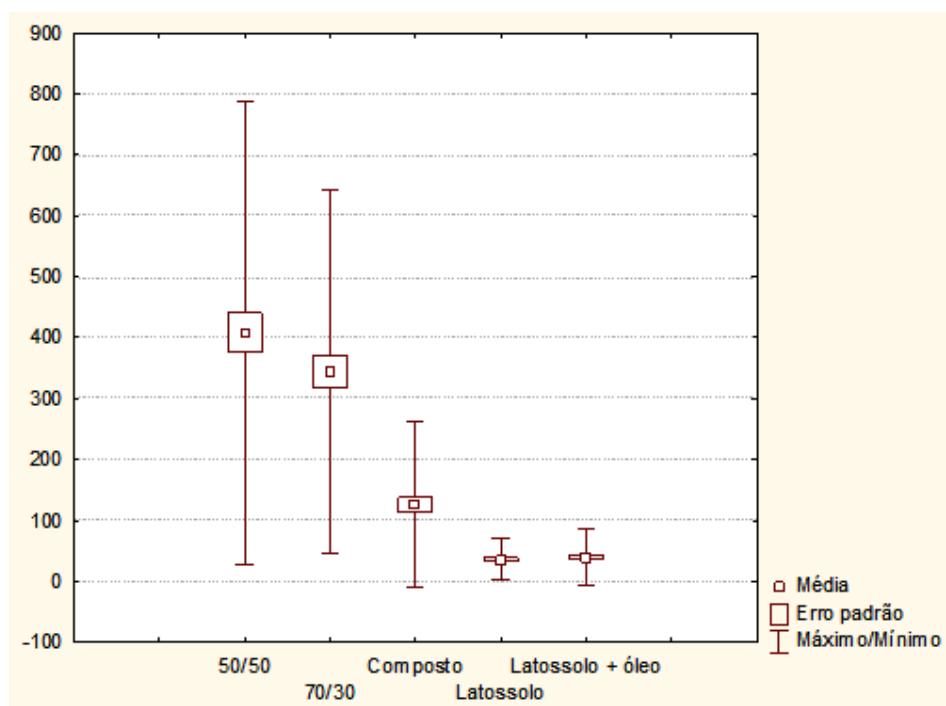


Gráfico 27: Média da produção de CO₂ acumulado (mg) contendo o erro padrão e os valores de máximo e mínimo, (2011).

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

6. CONCLUSÃO

6.1. Deliberações Referente à Fitorremediação dos Resíduos

Os dados obtidos mostram que algumas espécies apresentam potencial para serem utilizadas como fitorremediadoras em solos contaminados com óleo mineral isolante. As espécies: T1-Girassol; T2-Milheto; T3-Grama Batatais; T6 – Feijão Guandú e T 7- Soja - são apontadas como plantas de interesse e efetivo potencial para uso da

técnica de fitorremediação, pelo seu bom crescimento em terra contaminada com óleo em relação à mesma terra sem óleo e uma descontaminação média, respectiva de: 61 %; 66%; 54%; 58% e 42% do solo com óleo em teor de 3,04%, conforme demonstrado nos gráficos de minerealização do óleo mineral das plantas cultivadas.

As espécies cultivadas: T4- Mamona e T-8 – Sorgo - não são tolerantes a solos com baixa fertilidade e contaminados com óleo mineral em concentrações de 3,04%. Todavia, notou-se uma descontaminação média de 55% da terra com óleo em teor de 3,04%, nos dois cultivadores. Já a espécie T5- Braquiária- embora tolerante à terra com óleo mineral, promoveu uma descontaminação média de somente 21% do solo com óleo em teor de 3,04%, o que se apresentou em valor inferior em relação às outras espécies estudadas.

Os dados revelam que plantas como o Girassol tiveram o crescimento mais acentuado no solo contaminado com ciclo de vida de 14 semanas e redução de óleos e graxas de 65%. Por outro lado o Feijão Guandu também cresceu mais em solo contaminado reduzindo a quantidade de óleos e graxas em 70%. A mesma comparação pode ser feita com as outras espécies como o Milheto e a Grama Batatais, que nos revelam possibilidades auspiciosas de utilização das mesmas como fitorremediadoras para solos contaminados com óleo mineral isolante.

6.2. Deliberações Referente à Compostagem dos Resíduos

A biorremediação, por meio da compostagem e da fitorremediação, apresentou excelente resultado para o tratamento de solo contaminado por óleo mineral isolante por reduzir a níveis baixos o teor de óleo impregnado no solo e também por

apresentar vantagens ambientais e operacionais em relação a outras formas de tratamento ou de disposição.

O uso de 800 kg de resíduos e a separação dos mesmos em quatro (4) Baias (B), identificadas: B1; B2; B3 e B4, entre serragem, solos contaminados e húmus vegetal, em diferentes percentuais foram suficientes para a obtenção de dados robustos durante a realização do experimento. Nos testes de laboratório observou-se que os resíduos oleosos são facilmente misturados aos resíduos de matéria orgânica (húmus), pois ambos apresentam a mesma polaridade química. O experimento foi acompanhado por meio de medições diárias da temperatura, demonstrados em gráficos.

Os resíduos eram mantidos úmidos e foram revolvidos duas vezes por semana. Mensalmente e durante seis meses, foram realizadas análises químicas: da quantidade de óleo presente nas amostras de cada Baia; Foram coletadas amostras dos resíduos para análise: da quantidade de óleo mineral isolante; das espécies de hidrocarbonetos presentes e dos micro-organismos e também da respirometria presentes nos compostos. As amostras foram analisadas em laboratório.

Nos primeiros vinte (20) dias de compostagem dos resíduos observou-se que, no dia seguinte ao revolvimento, nas Baias: B1, B2 e B3 houve um ligeiro acréscimo de temperatura. Os resíduos localizados em B4, não apresentaram alteração de temperatura, significativa, após o revolvimento.

Os maiores valores de temperatura monitorados foram observados na Baia 3. Já os menores valores, foram observados na Baia 4. Observou-se também que quanto maior a temperatura observada no núcleo do composto maior era atividade microbiana associada.

Os resultados obtidos permitem afirmar que houve um declínio muito acentuado no percentual de óleo nas baias onde houve a introdução do húmus e do material semi compostado. Analisando-se o desempenho do material compostado, obteve-se, em seis (6) meses de compostagem, uma redução de:

- Baia 1 → redução de 2,38% para 1,16% na quantidade de óleo presente na amostra;
- Baia 2 → redução de 1,62% para 0,50 na quantidade de óleo presente na amostra ;
- Baia 3 → uma redução de 2,94% para 0,55 na quantidade de óleo presente na amostra;

Na Baia 4 não foi observada a redução da quantidade de óleo presente na amostra. Dessa forma, observando-se os resultados obtidos nas baias: B1, B2 e B3, registra-se um processo intenso de decomposição e ação de micro-organismos, o que traduz que a compostagem é uma técnica muito boa e de grande interesse para a mineralização desse contaminante.

6.3. Deliberações Referente à Respirometria e Biodegradação do Óleo Mineral Isolante

Após todo o estudo é possível afirmar que a presença de microrganismos adaptados ao sistema de biodegradação é de fundamental importância para a diminuição da fase “lag” permitindo, desta forma, tanto o sucesso da degradação quanto o aumento de sua velocidade inicial de transformação da matéria orgânica.

O inoculo obtido a partir do sistema de compostagem proveniente da Baia 3, pode ser considerado adequado ao sistema, fato corroborado pela alta produção de CO₂ nos dois experimentos contendo óleo mineral isolante e material compostado.

O perfil de produção de CO₂ nos respirômetros contendo apenas latossolo e solo impregnado com óleo foi bastante semelhante, porém, quando comparado ao composto, sua produção foi bem reduzida. Este fato pode ser justificado devido à presença da microbiota nativa adaptada somando-se à matéria orgânica residual contida neste substrato.

Dentre os experimentos, a utilização de 50/50% e 70/30% de composto e latossolo impregnado com óleo, respectivamente, exibiram os maiores perfis de produção de CO₂ permitindo-se inferir que o sistema respirométrico é eficiente.

Embora os resultados sejam promissores, mais estudos devem ser realizados, pois, para efeitos de comparação, não há trabalhos utilizando-se o método respirométrico de Bartha e Pramer para biodegradação de óleo mineral isolante.

7. REFERÊNCIAS – CAPÍTULO 3

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V.; V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 1. p. 299-352, 2000.

ALEXANDER, M. **Introduction to Soil Microbiology**. Ed. Jonh Wiley, New York, 2a ed., p. 423-437, 1977.

ALMEIDA, Carlos Eduardo; PEREIRA, Paulo Roberto Neves; TRINDADE, Eduardo Marques. **Biorremediação de Solo Contaminado por Óleo Mineral Isolante.** XVIII Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica. SENDI 2008 - 06 a 10 de outubro, Olinda - Pernambuco – Brasil.

ALVAREZ, P. J. J.; ANID, P. J.; VOGEL, T. M. **Kinetics of toluene degradation by denitrifying aquifer microorganisms.** ASCE J. Environ. Eng., v.120, p.1327-1336, 1994.

A **Minhoca** **na** **Agricultura.** Disponível em:
<http://www.revistaea.arvore.com.br/artigo.php?idartigo=250&class=18>. Acesso em: 16 jan. 2010.

ANDERSON, T. A.; COATS, J. R. Screening rhizosphere soil samples for the ability to mineralize elevated concentrations of atrazine and metolachlor. **J. Environ. Sci. Health, B**, v. 30, p. 473-484, 1995.

ANDRADE, Julio Cesar da Matta; TAVARES, Silvio Roberto de Lucena Tavares; MAHLER, Cláudio Fernando; **Fitorremediação: O uso de plantas na melhoria da Qualidade Ambiental.** São Paulo: Oficina de Textos, 2007.

ANGELIS, Derlene Attili de; FRANCESCHI, Dejanira de; VICENTE, Vânia Aparecida; PAGNOCCA, Fernando Carlos. **Fungos Negros na Biorremediação de Solos Contaminados por Hidrocarbonetos.** 25º Congresso Brasileiro de Microbiologia, Porto de Galinhas-PE, 2009.

APRILL, W.; SIMS, R. C.; Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil. **Chemosphere**, v. 20, n. 1-2, p. 253-265, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10.004:2004.**

Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ATLAS, R.M. Fate of Petroleum Pollutants in Arctic Ecosystems. **Water Science Technology**, v. 18(2), p. 59-67, 1986.

AUTRY, A. R. & Ellis, G. H. (1992) **Environmental prog.**, v. 11, p. 318-323.

BARTHA, R.; PRAMER, D. Features of flask and method for measurement of the persistence and biological effects of pesticides in soil. **Soil Sci.**, v.100, n.1, p.68-70, 1965.

BATISTA, Ranielly Monteiro; LUNA, Juliana Moura; RUFINO, Raquel Diniz; FARIAS, Charles Bronzo Barboza; SARUBBO, Leonie Asfora. **Aplicação de Biosurfactante de Candida Tropicalis na Remoção de Petróleo e Derivado Adsorvidos em Areia.** 25º Congresso Brasileiro de Microbiologia, Porto de Galinhas-PE, 2009.

BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. O.; OKEKE, B. Bioremediation of soil contaminated by diesel oil, **Brazilian Journal of Microbiology**, v34 (Suppl.I), p. 65-68, 2003.

BORDEN, R. C.; GOMEZ, C. A.; BECKER, M. T. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. **Ground Water**, v.33(2), p. 180-189, 1995.

BOOPATHY, R. Factors Limiting Bioremediation Technologies. **BioResource Technology**, v. 72, p. 63-67, 2000.

BRADDOCK, J.F., Ruth, M.L. Cattedall, P.M. Walworth, J.L., McCarthy, K.A., Enhancement and Inhibition of Microbial Activity in Hydrocarbon Contaminated Arctic

Soils: Implication for Nutrient Amended Biorremediation. **Environmental Science Technology**, v 31(7), p. 2078-2084, 1997.

CERNIGLIA, C.E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Biodegradation**, v.3, p.351-368, 1992.

CETESB. Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. **Relatório Técnico**. 2001.

_____. Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. **Solo**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relação_areas.asp>. Acesso em: jul. de 2008.

_____. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão Diretoria n. 195-E/2005**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 19 de jan. de 2010.

_____. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Determinação da biodegradação de resíduos: **Método respirométrico de Bartha** - L6.350. São Paulo, 1990. 15p.

CHAPELLE, F. H. **Ground water microbiology & geochemistry**. N.Y. John Wiley & Sons Inc. 424p., 1993.

COLE, M. A.; ZHANG, L.; LIU, X. Remediation of pesticide-contaminated soil by planting and compost addition. **Compost. Sci. Utiliz.**, v. 3, p. 20-30, 1995.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2002. **Resolução**

Conama nº. 314. Dispõe sobre o registro de produtos destinados à remediação e dá outras providências. Disponível em:< www.mma.conama.gov.br/conama>.

Acesso em 04/01/2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA 2009. **Resolução**

Conama nº. 420. 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. Disponível em:<

www.mma.conama.gov.br/conama>. Acesso em 30/10/2011.

CORDAZZO, J. Modelagem e simulação numérica do derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas. Dissertação (mestrado) – Departamento de <Engenharia Mecânica, UFSC – Florianópolis, SC, 2000.

CUNNINGHAM, S. D.; ANDERSON, T. A.; SCHWAB, A. P. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. **Adv. Agron.**, v. 56, p. 55-114, 1996.

DESAI, J. D. & Banat, I. M., Microbial Production of Surfactants and their Commercial Potential. **Microbial Molecular Review**, v. 61, p. 47-64, 1997.

DOMINGUEZ-ROSADO, E.; PICHTEL, J.; COUGHLIN, M. Phytoremediation of soil contaminated with used motor oil: I. enhanced microbial activities from laboratory and growth chamber studies. **Environmental engineering science**, v. 21, n° 2, 2004a.

DURMISHIDZE, S. V. Metabolism of certain air-polluting organic compounds in plants (review). **Applied Biochemistry Microbiology**, v. 13, n. 6, p. 646-653.

EMBRAPA

Publicações.

Disponível

em:

http://www.cpac.embrapa.br/publicacoes/search_pbl/1?q=Helianthus%20annuus.

Acesso em 20/12/2010.

FERNANDEZ, R. T. et al. Evaluating semiaquatic herbaceous perennials for use in herbicide phytoremediation. **J. Am. Soc. Hortic. Sci.**, v. 124, p. 539- 544, 1999.

FERRO, A. M.; SIMS, R. C.; BUGBEE, B. Hycrest crested wheatgrass accelerates the degradation of pentachlorophenol in soil. **J. Environ. Qual.**, v. 23, p. 272-279, 1994.

FLETCHER, J.S. Rhizosphere remediation of recalcitrant soil contaminants: an important component of long-term sustained biosystem treatment. In: State of the Science Conference. **US Environmental Protection Agency report EPA/625/R-01/011b**, held May 1-2, 2000, Boston, Massachusetts, pp. 139-147.

FREIRE, Franklin Santos; PEREIRA, Sônia Valéria; GATTAI, Graziella de Sá; FILHO, Helio Alexandrino Viana da Silva. **Avaliação Microbiana de Solos Impactados por Resíduos de Hidrocarbonetos: Porto do Recife-PE**. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Recife-PE, 2009.

FRICK, C. M.; FARREL, R. E.; GERMIDA, J. J. Assessment of phytoremediation as an in-situ technique for cleaning oil-contaminated sites. Calgary: **Petroleum Technology Alliance of Canada**. Dec. 1999.

FUNASA (2006). **Manual de saneamento**. Brasília, FUNASA, 409 p.

GHIORSE, W. C.; WILSON, J. L. Microbial ecology of the terrestrial subsurface. **Advances in Applied Microbiology**, v. 33, p. 107-172, 1988.

GIORDANI, C.; CECCHI, S.; ZANCHI, C. Phytoremediation of soil polluted by nickel using agricultutal crops. **Environ Manage** n.36, v.5, p. 675-681, 2005.

GUERRA, R. C. **Caracterização e biodegradação de lodo de estações de tratamento de água para descarte em aterro sanitário.** Dissertação de Mestrado. UNESP. Rio Claro, 2005.

GUIGUER, N. **Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento.** Waterloo Hydrogeologic, Inc. 356p., 2000.

HART, S. In Situ Bioremediation: **Defining the limits.** **Environmental Science Technology**, v 30(9), p. 398A-401A, 1996.

HERNANDEZ-VALENCIA, I.; MAGER, D. Uso de Panicum maximum y Brachiária brizantha para fitorremediar suelos contaminados con un crudo de petróleo liviano. **Biagro**, v.3, n.15, p. 149-155, 2003.

HINCHMAN, Ray R.; NEGRI, M. Cristina; EDWARD, G. Gatliff. Phytoremediation: using Green plants to clean up contaminated soil, groundwater, and wastewater. In: **Report of Argonne National Laboratory and Applied Natural Sciences.** Illinois, 1998.

HUESEMAN, M. H. (1994) Guidelines for Land-Treating Petroleum Hydrocarbon - Contaminated Soils - **Journal of Contamination**, s/l, Vol. 3 n. 3, p. 299-318.

HUTCHINS, S. R.; SEWELL, G. W.; KOVACS, D. A.; SMITH, G. A. Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms using oxygen, nitrate, or nitrous oxide as the terminal electron acceptor. **Environ. Sci. Technol.**, v.25, p. 68-76, 1991b.

KATAOKA, A. P. A. G. **Biodegradação de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por micro-organismos isolados de “landfarming”.** Tese (Doutorado) – Instituto de Biociências, Unesp – Rio Claro, 2001.

KHAN, Faisal I.; HOUSAIN Tahir; HEJAZI Ramzi. **Na Overview and Analysis of Site Remediation Technologies.** **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT** 71, 95-122 p. 2004.

KNOX, R.C.; SABATINI, D. A e CANTER, L. W. **Subsurface Transport and Fate Processes.** Lewis Publishers. Florida, USA, 1993, 430 p.

LASAT, M. M. **Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues,** **Journal of Hazardous Substance Research**, Kansas State University, v. 2, s. 2-5, 2000.

LEAHY J. & COLWELL, R. **Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment,** **Microbiological Reviews.** 305-315 p. 1990.

LIMA, Lorena Azevedo de; RAMOS, Larissa Ribeiro; FILHO, Raimundo Felipe da Cruz; SANTOS, Januário Gama dos. **Isolamento e Identificação de Bactérias Tolerantes a Presença de Hidrocarbonetos (In Vitro) em Solo Amazônico.** 25º Congresso Brasileiro de Microbiologia, Porto de Galinhas-PE, 2009.

MACEDO et alli. (2001) **Biorremediação de Solos Impactados por Óleo Cru Utilizando Fungos Filamentosos.** Acessado no site: http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Victor.pdf em 09/07/2011.

MANCINI, T. M. **Métodos de caracterização de áreas potencialmente contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo.** Trabalho de Formatura (Geologia) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Unesp – Rio Claro, 2002.

MARIANO, Adriano Pinto. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro-SP, 162 f. : il., tabs. 2006.

MATTNEY COLE, G. **Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites.** Lewis Publishers, 1994, 360 pp.

MEHARG, A.; CAIRNEY, A. Ectomycorrhizas-extending the capabilities of rizosphere remediation. **Soil Biol. Biochem.**, v. 32, p. 1475-1484, 2000.

MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos Compostos BTEX em um Reator com Biofilme.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MERKL, N.; SCHULTZE-KRAFT, R.; INFANTE, C. Phytoremediation in the tropics – The effect of Crude Oil on the Growth of Tropical Plants. **Bioremediation Journal**, v.8, p.177-184, 2004.

MERKL, N.; SCHULTZE-KRAFT, R.; ARIAS, M. Influence of fertiliser levels on phytoremediation of crude oil with the tropical pasture grass Brachiaria brizantha (Hochst. ex A. Rich.) Stapf. **Int. J. Phytoremediat. Impresso**, 2005.

MILLAN, M. A. **Biorremediación mediante técnicas biológicas, de hidrocarbuno contenidos em lodo de refinaria,** Universidade de Murcia Departamento de

Química Agrícola, Geología y Edafología Centro de Edafología Aplicada Del Segura (CEBAS-CSIC) 2004.

MONTAGNOLI, Renato Nallin; BIDOIA, Ederio Dino. **Emulsificação de Óleos de Soja e Automotivos pelo Biossurfactante Produzido por Bacillus Subtilis.** 25º Congresso Brasileiro de Microbiologia, Porto de Galinhas-PE, 2009.

MORENO, F.N.; CORSEUIL, H.X. Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.6, n.1, 2001.

NEWMAN, L. A. et al. Phytoremediation of organic contaminants: a review of phytoremediation research at the university of Washington. **J. Soil Contamin.**, v. 7, p. 531- 542, 1998.

PAIXÃO, L. A. **Avaliação da Qualidade do Óleo Isolante em Transformadores com o emprego da função discriminante quadrática.** Dissertação de Mestrado. UFPR, Curitiba, 2006.

PERKOVICH, B. S. et al. Enhanced mineralization of [14C] atrazine in *K. scoparia* rhizosphere soil from a pesticide contaminated site. **Pestic. Sci.**, v. 46, p. 391-396, 1996.

PHYTOREMEDIATION. Online. Disponível em:
<http://www.engg.ksu.edu/HSRC/phytorem/>. Acesso em 14 de jan. 2010.

PIRES, F. R. et al. Uso da fitorremediação na descontaminação do solo. In: ENCONTRO REGIONAL DE BOTÂNICOS, 23., 2001, Viçosa, MG. **Resumos Viçosa:** Universidade Federal de Viçosa, 2001. p. 104.

PIRES, F. R.; SOUZA, C.M.; SILVA, A. A.; PROCÓPIO, S. O. e FERREIRA, L. R. Fitorremediação de Solos Contaminados com Herbicidas. **Revista Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.21, n.2, p.335-341, 2003.

PROVIDENTI, M. A.; LEE, H.; TREVORS, J. T. Selected factors limiting the microbial degradation of recalcitrant compounds. **Journal of Industrial Microbiology**, vol. 12, p. 379-395, 1993.

REDDY, K. R.; ADANS J.A.; RICHARDSON, C. Potential Technologies for Remediation of Brownfields. Practie Periodical of Hazardous, **Toxix, and a Radioactive Waste Management**. 61-68 p. 1999.

RESENDE, Mauro et al. **Pedologia: base para Distinção de Ambientes**. 4. ed. Viçosa: NEPUT, 2005. 338 p.

ROSA, Giselle Smocking. **Avaliação do potencial de espécies vegetais na fitorremediação de solos contaminados por Petróleo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rio de Janeiro, 2006.

SALIMENA, Alessandra Pereira Sant'anna; SOUZA, Cintya Neves de; JÚNIOR, Alexandre Cristiano Santos; TERRA, Michele Ferreira. **Requerimentos Físicos e Químicos para o Crescimento de Escherichia Coli, Saccharomyces Cerevisiae e Aspergillus Niger**. 25º Congresso Brasileiro de Microbiologia, Porto de Galinhas-PE, 2009.

SANCHES, L. E. A. **Desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental**. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.

SARY, Paulo Henrique Muller; WAGNER, Theodoro Marcel; SCNEIDER, Andréa Lima dos Santos. **Utilização de Pleurotus Sajor Caju na Biorremediação de Solo Contaminado Com Óleo Diesel.** 25º Congresso Brasileiro de Microbiologia, Porto de Galinhas-PE, 2009.

SCRAMIN, S.; SKORUPA, L. A.; MELO, I. S. Utilização de plantas na remediação de solos contaminados por herbicidas – levantamento da flora existente em áreas de cultivo de cana-de-açúcar. In: MELO, I. S. et al. **Biodegradação.** Jaguariúna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente, 2001. p. 369-371.

SILVA, Paula Tereza de Souza e. **Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** Tese de Doutorado em Química Fundamental. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife-PE, 2007.

SILVA, J. J. L S. **Fitorremediação: Processos e Aplicações.** Rio de Janeiro, Monografia de Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental, DESMA/ UERJ, 2005. 68p.

SLOAN, N.A. **Oil impacts on cold-water marine resources: a review relevant to Parks Canada's evolving marine mandate.** Disponível em: < <http://dsp-psd.pwgsc.gc.ca/Collection/R61-2-8-11E.pdf>>. Acesso em: 15 de jan. 2010.

SMITH, B.; STACHOWISK, M.; VOLKENBURGH, E. Cellular processes limiting leaf growth in plants under hypoxic root stress. **J. Exptl. Bot.**, v.40, p. 89-94, 1989.

SPILBORGHES, M. C. F. **Biorremediação de aquífero contaminado com hidrocarboneto.** Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1997.

STOKSTAD, E. Factory study shows low levels of benzene reduce blood cell counts, **Science**, v.306, p.1665, 2004.

TAVARES, S. R. L.; Fitorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. In: **FERTBIO**, 2004, Lages. Anais.

URURAHY, A.F.P.; Pereira Jr, N. & Marins, M. D. M. Desempenho de um Biorreator do Tipo CSTR no Processo de Degradação de Borra Oleosa. **Boletim Técnico PETROBRÁS**, Rio de Janeiro, 41 (3/4): 125-132, jul/dez, 1998.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Iodos ativados.** V. 4, DESA- UFMG, 1997.

VOSE, J. M. et al. Leaf water relations and sapflow in Eastern cottonwood (*Populus tremuloides* Bartr.) trees planted for phytoremediation of a groundwater pollutant. **Intern. J. Phytoremediation.**, v. 2, p. 53-73, 2000.

WILTSE, C. C. et al. Greenhouse evaluation of agronomic and crude oil-phytoremediation potential among alfalfa genotypes. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, p. 169-173, 1998.

XU, J.G.; JONNISON, R.L. Root growth, microbial activity and phosphatase activity in oil-contaminated, remediated and uncontaminated soils planted to barley and field pea. **Plant Soil**, v. 173, p. 3-1, 1995.

YOUNG, L. Y. Anaerobic degradation of aromatic compounds. En: **Microbial degradation of aromatic compounds**. GIBSON, D. T. (ed.). Marcel-Dekker-Inc., New York, pp. 487-523, 1984.