



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

**Marcio Gonçalves Franco**

**Emissões atmosféricas oriundas da biorremediação de solo do  
Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro  
(COMPERJ) experimentalmente contaminado por diesel**

Rio de Janeiro

2013

**Marcio Gonçalves Franco**

**Emissões atmosféricas oriundas da biorremediação de solo do Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (COMPERJ) experimentalmente contaminado por diesel**

Defesa de Tese apresentada, como requisito final para a obtenção do título de Doutor em Ciências, ao Programa de Pós Graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadores: Prof. Sérgio Machado Corrêa  
Profa. Márcia Marques Gomes

Rio de Janeiro

2013

## Marcio Gonçalves Franco

Emissões atmosféricas oriundas da biorremediação de solo do Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (COMPERJ) experimentalmente contaminado por diesel

Defesa de Tese apresentada como requisito final para a obtenção do título de Doutor em Ciências, ao Programa de Pós Graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em 20 de setembro de 2013.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa (orientador)  
Faculdade de Tecnologia - UERJ

---

Profa. Dr. Marcia Marques Gomes (co-orientador)  
Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Profa. Dr. Adriana Gioda  
Instituto de Química - PUC-RJ

---

Prof. Dr. Denise Celeste Godoy  
Faculdade de Tecnologia - UERJ

---

Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins  
Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Profa. Dr. Simone Lorena Quitério  
Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ

Rio de Janeiro

2013

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, familiares e amigos pelo apoio e atenção prestadas durante esta fase.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador Dr. Sérgio Machado Corrêa pela orientação, apoio e compreensão em vários momentos difíceis, à professora Dra. Marcia Marques pela co-orientação pelo apoio na realização deste trabalho, à professora Dra. Denise Celeste Godoy de Andrade Rodrigues pela contribuição nas análises microbiológicas, ao Dr. Daniel Vidal Perez da EMBRAPA SOLOS pelo apoio no fornecimento de amostras e análises do solo, à Dra. Regina Lanzillotti pelo apoio no tratamento estatístico descritivo dos dados, aos funcionários Sonia Lima e José Luiz Claro da UERJ Resende pelo apoio aos experimentos, à FAPERJ e ao CNPQ pelo aporte financeiro e ao STINT/Suécia pela contribuição financeira para a participação em congressos internacionais durante a preparação deste trabalho.

## RESUMO

FRANCO, Márcio Gonçalves. *Emissões atmosféricas oriundas da biorremediação do solo do Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (COMPERJ) experimentalmente contaminado por diesel*. 2013. 252 f. Tese (Doutorado Multidisciplinar em Meio Ambiente), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

As pesquisas relacionadas às questões ambientais têm aumentado nos últimos anos à medida que os fenômenos climáticos têm mostrado alterações cada vez mais intensas, assim como eventos de contaminação têm ocorrido. Para reduzir a concentração de contaminantes em solos, podem ser empregados processos de biorremediação, que têm por objetivo reduzir a carga poluente através do uso de micro-organismos em condições específicas. Notadamente, a possibilidade, durante o tratamento, da emissão de gases de efeito estufa (GEE) ou compostos orgânicos voláteis (COV) possui poucos dados na literatura. Este trabalho avaliou o uso da biorremediação sob condições anaeróbicas e aeróbicas, para solo contaminado com diesel, em condições do solo de atenuação natural, processos abióticos e bioestímulo. Os estudos anaeróbicos mostraram que as emissões de GEE ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ) alcançaram valores de  $2,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ ;  $4,0 \times 10^2 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $0,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente e as emissões de COV foram observadas em toda a série (de hexano a decano). O estudo estatístico descritivo mostrou mudança na hierarquização dos produtos remanescentes no solo evidenciando atividade microbiana neste estudo. Para a eliminação da possibilidade de processos metanogênicos serem responsabilizados pelas emissões de  $\text{CH}_4$  observados no estudo anaeróbio, foi realizado o mesmo experimento, porém em condições de aeração forçada. Foi observado aumento das emissões de GEE e COV em  $2,0 \mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$  para  $\text{CH}_4$ ,  $5,0 \times 10^2 \mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$  para  $\text{CO}_2$  e  $0,4 \mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$  para  $\text{N}_2\text{O}$ . O estudo estatístico descritivo também mostrou mudança na hierarquização dos produtos. As propriedades metanogênicas foram excluídas pelo estudo aeróbio, corroborando o fato de que ocorre emissão de GEE durante as etapas de biorremediação.

Palavras-chave: Biorremediação; Solo; Emissões; Atmosfera; Diesel.

## ABSTRACT

FRANCO, Márcio Gonçalves. *Atmospheric emissions from the soil of the Petrochemical Complex of the State of Rio de Janeiro (COMPERJ) experimentally contaminated with diesel*. 2013. 252 f. Tese (Doutorado Multidisciplinar em Meio Ambiente), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

The research related to environmental issues has increased in recent years as climate phenomena have increasing, so as contamination events have occurring. To reduce soil contamination, bioremediation treatments can be used to reduce the pollutant load by the use of micro-organisms under specific conditions. Notably, the possibility, during the treatment, of volatilization of greenhouse gases (GHG) or volatile organic compounds (VOC) has few data in the literature. This study evaluated bioremediation tests under anaerobic and aerobic conditions, for soil contaminated with diesel, using abiotic, natural attenuation and bioestimulation reactors. Studies have shown that anaerobic GHG emissions ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ ) have reached values of  $2.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ ;  $4.0 \times 10^2 \mu\text{g kg}^{-1}$  and  $0.3 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectively for  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ , and emissions VOC were observed in the whole series (hexane to decane). The descriptive statistical study showed change in the ranking of the remaining products showing microbial activity in the soil in this study. To eliminate the possibility of methanogenic processes are accountable for  $\text{CH}_4$  emissions observed in the anaerobic study, we performed the same experiment, but in conditions of forced aeration. Observed increased GHG emissions and VOC ( $2.0 \mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$  for  $\text{CH}_4$ ,  $5.0 \times 10^2 \mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$  for  $\text{CO}_2$  and  $0.4 \mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$  for  $\text{N}_2\text{O}$ ). The descriptive statistical study also showed changes in the hierarchy of products. The properties were excluded from the study methanogenic aerobic corroborating the fact that GHG emissions occur during the stages of bioremediation.

Keywords: Bioremediation. Soil. Emissions. Atmosphere. Diesel.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Oferta de energia por fonte. Balanço Energético Nacional .....	21
Figura 2 - Vazamento de petróleo no Golfo do México em plataforma da BP .....	23
Figura 3 - Formação do ambiente deposicional .....	29
Figura 4 - Diagrama de Van Krevelen.....	30
Figura 5 - Mecanismo de formação de petróleo .....	30
Figura 6 - Tratamento trifásico de petróleo .....	32
Figura 7 - Sistema de tratamento primário submarino VASPS.....	32
Figura 8 - Hidrocarbonetos componentes do petróleo.....	33
Figura 9 - Componentes do petróleo que não são hidrocarbonetos.....	34
Figura 10 - Unidade de refino de petróleo.....	35
Figura 11 - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	37
Figura 12 - Triângulo das classes básicas de textura do solo .....	44
Figura 13 - Tipos de tratamento de remediação de solos contaminados .....	46
Figura 14 - Mecanismos de biorremediação.....	53
Figura 15 - Energia de ativação na ausência e presença de enzimas .....	58
Figura 16 - Fluxo metodológico .....	68
Figura 17 - Cartucho de carvão ativo. ....	71
Figura 18 - Bolsa Tedlar utilizada para retenção de GEE .....	72
Figura 19 - Medidor analógico de vazão de gases - marca Dwyer.....	81
Figura 20 - Sistema de tratamento por aeração forçada de solo contaminado com diesel B5 .	81
Figura 21 - Sistema de umidificação do ar usado na aeração dos reatores .....	82
Figura 22 - Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro .....	84
Figura 23 – Curva de neutralização do solo .....	98
Figura 24 - Variação da Temperatura durante o processo de biorremediação anaeróbia.....	100
Figura 25 – Emissão de CO <sub>2</sub> no experimento anaeróbio.....	103
Figura 26 - Emissão de CH <sub>4</sub> no experimento anaeróbio .....	105
Figura 27 - Emissão de N <sub>2</sub> O no experimento anaeróbio .....	107
Figura 28. Formação do pristano e do fitano (biomarcadores de petróleo).....	112
Figura 29 - Hidrocarbonetos residuais no solo após o processo de biorremediação anaeróbia .....	114

Figura 30 – Hidrocarbonetos residuais no solo após o processo de biorremediação anaeróbia (experimentos contaminados com 0,5% de diesel B5).....	114
Figura 31 - Hidrocarbonetos residuais no solo após o processo de biorremediação anaeróbia (experimentos contaminados com 2,0% de diesel B5).....	115
Figura 32 - Hidrocarbonetos residuais no solo após o processo de biorremediação anaeróbia (experimentos contaminados com 4,0% de diesel B5).....	115
Figura 33 - Emissão de CO <sub>2</sub> no experimento aeróbio .....	118
Figura 34 - Emissão de CH <sub>4</sub> no experimento aeróbio .....	120
Figura 35 - Emissão de N <sub>2</sub> O no experimento aeróbio .....	122
Figura 36 – Emissão de COV por tratamento experimental durante experimento aeróbio....	124
Figura 37 – Emissões de C5 por experimento durante todo o teste aeróbio .....	125
Figura 38 – Emissões de todos os COV (C6 a C8) .....	126
Figura 39 - Emissões de todos os COV (C9 a C11) .....	127
Figura 40 – Hidrocarbonetos residuais no solo após tratamento aeróbio.....	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades químicas, físicas e toxicidade de HPA .....	40
Tabela 2 - Massa de contaminante adicionada no solo .....	72
Tabela 3 - Programação do espectrômetro de massas para análise de HPA .....	75
Tabela 4 - Reatores para sistema de biorremediação anaeróbia .....	80
Tabela 5 - Amostras para método aeróbio .....	83
Tabela 6 - Parâmetros do Cambissolo - região COMPERJ .....	84
Tabela 7 - Concentração de metais de transição no solo do COMPERJ .....	85
Tabela 8 - Parâmetros granulométricos – região COMPERJ. Fonte: Embrapa Solos .....	86
Tabela 9 - Dados obtidos para determinação da capacidade de campo do solo em estudo.....	87
Tabela 10 - Experimento inicial: atenuação natural .....	88
Tabela 11 - Massas encontradas com 30 dias de exposição do óleo ao solo estéril.....	89
Tabela 12 - Massas encontradas após de 90 dias de exposição do óleo ao solo estéril.....	90
Tabela 13 - Resultados encontrados na análise cromatográfica, para amostras contaminadas com 0,5% de óleo .....	91
Tabela 14 - Resultados encontrados na análise cromatográfica, para amostras contaminadas com 1,0 % de óleo. ....	92
Tabela 15 - Resultados encontrados na análise cromatográfica, para amostras contaminadas com 2,0 % de óleo .....	93
Tabela 16 - Resultados encontrados na análise cromatográfica, para amostras contaminadas com 4,0 % de óleo. ....	94
Tabela 17 - Resultados encontrados na análise cromatográfica, para amostras contaminadas com 6,0 % de óleo. ....	95
Tabela 18 - Massa de Ca(OH) <sub>2</sub> a adicionar a 1,0 kg de solo do COMPERJ para neutralização .....	98
Tabela 19 - Contagem de micro-organismos presentes no solo .....	99
Tabela 20 - Volume de emissão total de gases.....	101
Tabela 21 -Emissão de COV no experimento anaeróbio .....	109
Tabela 22 - Contagem de micro-organismos ao final do teste aeróbio .....	116
Tabela 23 - Dados para cálculo de coeficiente de variabilidade (CV), valores padronizados e percentis da curva normal padrão para GEE (método anaeróbio).....	131
Tabela 24 - Matrizes de Correlação de Pearson - experimentos PA, PA e BI (GEE).....	133

Tabela 25 - Hierarquização dos compostos para os experimentos de atenuação natural .....	134
Tabela 26 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos de atenuação natural	135
Tabela 27 - Hierarquização dos compostos para os experimentos abióticos .....	136
Tabela 28 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos abióticos.....	136
Tabela 29 - Hierarquização dos compostos para os experimentos bioestimulados.....	137
Tabela 30 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos bioestimulados.....	137
Tabela 31 - Índices circulares para COV gerados durante processo anaeróbio de remediação (C6 e C7) .....	139
Tabela 32 - Índices circulares para COV gerados durante processo anaeróbio de remediação (C8 e C10) .....	140
Tabela 33 - Dados para cálculo de coeficiente de variabilidade (CV), valores padronizados e percentis da curva normal padrão para GEE (método aeróbio).....	142
Tabela 34 - Matrizes de Correlação de Pearson para os experimentos PA, PA e BI relativo à emissões de GEE .....	143
Tabela 35 - Hierarquização dos compostos para os experimentos de atenuação natural .....	144
Tabela 36 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos de atenuação natural	144
Tabela 37 - Hierarquização dos compostos para os experimentos abióticos .....	145
Tabela 38 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos abióticos.....	145
Tabela 39 - Hierarquização dos compostos para os experimentos bioestimulados.....	146
Tabela 40 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos bioestimulados.....	147
Tabela 41 - Índices circulares de COV em experimento aeróbio (C5 a C8).....	148
Tabela 42 - Índices circulares de COV em experimento aeróbio (C10 a C12).....	149
Tabela 43 – Compostos quantificados no solo após biorremediação anaeróbia. ....	152
Tabela 44 - Hidrocarbonetos componentes da fração diesel e experimentos que apresentaram produtos de quebra molecular em experimento anaeróbio .....	153
Tabela 45 - Análise de HPA nos extratos do solo após tratamento anaeróbio .....	154
Tabela 46 - Compostos quantificados no solo após tratamento aeróbio .....	156
Tabela 47 - Compostos quantificados no solo após tratamento aeróbio (continuação) .....	157
Tabela 48 - Experimentos que apresentaram produtos de quebra de cadeia em experimento aeróbio .....	158
Tabela 49 - Concentração de HPA no extrato dos reatores após 90 dias de tratamento aeróbio .....	158
Tabela 50 - Massa de diesel adicionada por unidade de experimento anaeróbio.....	160
Tabela 51 - % de carbono emitida em massa (tratamento anaeróbio).....	161

Tabela 52 - Massa de diesel adicionada por unidade de experimento aeróbio.....	161
Tabela 53 - % de carbono emitida em massa (tratamento aeróbio).....	163

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MME	Ministério das Minas e Energia
BEN	Balanco Energético Nacional
BP	British Petroleum
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
CQNUMC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima
COV	Compostos orgânicos voláteis
GEE	Gases do efeito estufa
CETESB	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
INEA	Instituto Estadual do Ambiente do Estado do Rio de Janeiro
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GN	Gás natural
COMPERJ	Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro
FAO	Food and agriculture organization of the United States
SIBICS	Sistema Brasileiro de Classificação de Solos
USEPA	United States environmental protection agency
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HTP	Hidrocarbonetos totais de petróleo
EMBRAPA	Empresa Brasileira de pesquisa agropecuária
AN	Reatores por atenuação natural
PA	Reatores por processos abióticos
BI	Reatores por processos bioestimulados
RALF	Reatores aeróbios por leito fixo

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
Objetivo Geral .....	24
Objetivos Específicos .....	24
<b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	25
<b>1.1 Tipos de solos</b> .....	25
<b>1.2 Petróleo e Derivados</b> .....	27
1.2.1 <u>Teoria inorgânica de formação do petróleo</u> .....	27
1.2.2 <u>Teoria orgânica de formação do petróleo e sistema gerador</u> .....	28
1.2.3 <u>Sistemas migratórios e formação da rocha reservatório</u> .....	30
1.2.4 <u>Tratamentos primários e logística primária de petróleo bruto</u> .....	31
1.2.5 <u>Composição do petróleo, refino e processamento de gás natural</u> .....	33
1.2.6 <u>Diesel de petróleo</u> .....	36
<b>1.3 Mecanismo de contaminação de solo por derivados de petróleo</b> .....	43
<b>1.4 Técnicas de remediação de solos contaminados</b> .....	44
1.4.1 <u>Processos Físicos</u> .....	46
1.4.2 <u>Processos Químicos</u> .....	47
1.4.3 <u>Processos Biológicos</u> .....	48
<b>1.5 O mecanismo de redução de poluentes na biorremediação</b> .....	51
<b>1.6 A catálise química e enzimática, quebras químicas moleculares e os processos de remediação de solos</b> .....	56
<b>1.7 Pesquisas já desenvolvidas na área de solos contaminados por petróleo e derivados</b> .....	59
<b>1.8 Tratamento estatístico dos dados</b> .....	61
<b>1.9 Breve comentário sobre a legislação ambiental brasileira e a poluição do solo</b> .....	64

<b>2 METODOLOGIA</b> .....	67
2.1 <b>Determinação da capacidade de campo de solos</b> .....	69
2.2 <b>Preparo do teste preliminar de biorremediação de solo contaminado com petróleo</b>	70
2.3 <b>Ajuste do solo</b> .....	72
2.4 <b>Acompanhamento do experimento por medição de massa para método preliminar</b>	73
2.5 <b>Extração do solo por Soxhlet</b> .....	74
2.6 <b>Análise cromatográfica para hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP)</b> .....	74
2.7 <b>Análise cromatográfica para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)</b> .....	74
2.8 <b>Análise cromatográfica para compostos orgânicos voláteis (COV)</b> .....	75
2.9 <b>Análise cromatográfica para gases de efeito estufa (GEE)</b> .....	76
2.10 <b>Análise microbiológica</b> .....	76
2.11 <b>Direcionamento do estudo: preparo para métodos anaeróbio e aeróbio de tratamento</b> .....	77
2.12 <b>Montagem do experimento anaeróbio</b> .....	78
2.13 <b>Montagem do experimento aeróbio</b> .....	79
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	83
3.1 <b>Determinação da capacidade de campo do solo em estudo</b> .....	86
3.2 <b>Ensaio preliminar com petróleo</b> .....	88
3.2.1 <u>Resultados de perda de massa com 30 dias de contato</u> .....	88
3.2.2 <u>Resultados de perda de massa com 90 dias de contato</u> .....	90
3.2.3 <u>Resultados das análises químicas</u> .....	91
3.2.4 <u>Conclusões parciais e direcionamento dos estudos</u> .....	96
3.3 <b>Ensaio com óleo Diesel</b> .....	97
3.3.1 <u>Ajuste do pH dos solos em estudo</u> .....	98

3.3.2	<u>Resultado da contagem de micro-organismos totais</u> .....	98
3.3.3	<u>Resultados do teste anaeróbio</u> .....	99
3.4	<b>Tratamento estatístico descritivo dos resultados dos processos aeróbio e anaeróbio</b> .....	130
3.4.1	<u>Método Anaeróbio</u> .....	130
3.4.2	<u>Método aeróbio</u> .....	141
3.5	<b>Conversão de hidrocarbonetos durante a biorremediação</b> .....	149
3.5.1	<u>Análise do experimento anaeróbio</u> .....	150
4	<b>CONCLUSÃO</b> .....	164
4.1	<u>Propostas futuras</u> .....	166
5	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	167
	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
	Objetivo Geral .....	24
	Objetivos Específicos .....	24
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	25
1.1	<b>Tipos de solos</b> .....	25
1.2	<b>Petróleo e Derivados</b> .....	27
1.2.1	<u>Teoria inorgânica de formação do petróleo</u>	27
1.2.2	<u>Teoria orgânica de formação do petróleo e sistema gerador</u>	28
1.2.3	<u>Sistemas migratórios e formação da rocha reservatório</u>	30
1.2.4	<u>Tratamentos primários e logística primária de petróleo bruto</u>	31
1.2.5	<u>Composição do petróleo, refino e processamento de gás natural</u>	33
1.2.6	<u>Diesel de petróleo</u>	36
1.3	<b>Mecanismo de contaminação de solo por derivados de petróleo</b> .....	43
1.4	<b>Técnicas de remediação de solos contaminados</b> .....	44

1.4.1 <u>Processos Físicos</u> .....	46
1.4.2 <u>Processos Químicos</u> .....	47
1.4.3 <u>Processos Biológicos</u> .....	48
<b>1.5 O mecanismo de redução de poluentes na biorremediação</b> .....	<b>51</b>
<b>1.6 A catálise química e enzimática, quebras químicas moleculares e os processos de remediação de solos</b> .....	<b>56</b>
<b>1.7 Pesquisas já desenvolvidas na área de solos contaminados por petróleo e derivados</b> .....	<b>59</b>
<b>1.8 Tratamento estatístico dos dados</b> .....	<b>61</b>
<b>1.9 Breve comentário sobre a legislação ambiental brasileira e a poluição do solo</b> .....	<b>64</b>
<b>2 METODOLOGIA</b> .....	<b>67</b>
2.1 <b>Determinação da capacidade de campo de solos</b> .....	69
2.2 <b>Preparo do teste preliminar de biorremediação de solo contaminado com petróleo</b>	70
2.3 <b>Ajuste do solo</b> .....	72
2.4 <b>Acompanhamento do experimento por medição de massa para método preliminar</b>	73
2.5 <b>Extração do solo por Soxhlet</b> .....	74
2.6 <b>Análise cromatográfica para hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP)</b> .....	74
2.7 <b>Análise cromatográfica para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)</b> .....	74
2.8 <b>Análise cromatográfica para compostos orgânicos voláteis (COV)</b> .....	75
2.9 <b>Análise cromatográfica para gases de efeito estufa (GEE)</b> .....	76
2.10 <b>Análise microbiológica</b> .....	76
2.11 <b>Direcionamento do estudo: preparo para métodos anaeróbio e aeróbio de tratamento</b> .....	77

2.12 Montagem do experimento anaeróbio .....	78
2.13 Montagem do experimento aeróbio .....	79
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>83</b>
3.1 Determinação da capacidade de campo do solo em estudo .....	86
3.2 Ensaio preliminar com petróleo .....	88
3.2.1 Resultados de perda de massa com 30 dias de contato.....	88
3.2.2 Resultados de perda de massa com 90 dias de contato.....	90
3.2.3 Resultados das análises químicas.....	91
3.2.4 Conclusões parciais e direcionamento dos estudos.....	96
3.3 Ensaio com óleo Diesel.....	97
3.3.1 Ajuste do pH dos solos em estudo.....	98
3.3.2 Resultado da contagem de micro-organismos totais.....	98
3.3.3 Resultados do teste anaeróbio.....	99
3.4 Tratamento estatístico descritivo dos resultados dos processos aeróbio e anaeróbio .....	130
3.4.1. Método Anaeróbio.....	130
3.4.2 Método aeróbio.....	141
3.5 Conversão de hidrocarbonetos durante a biorremediação .....	149
3.5.1 Análise do experimento anaeróbio.....	150
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>164</b>
4.1 Propostas futuras .....	166
<b>5 BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>167</b>
<b>ANEXO A - Parâmetros usados no tratamento do solo em estudo para biorremediação.....</b>	<b>186</b>

<b>ANEXO B</b> - Emissão de CO <sub>2</sub> durante o tratamento aeróbio.....	185
<b>ANEXO C</b> - Emissão de CH <sub>4</sub> durante experimento aeróbio.....	186
<b>ANEXO D</b> - Emissão de N <sub>2</sub> O durante teste aeróbio.....	187
<b>ANEXO E</b> - Emissão de COV durante método aeróbio. - 30 dias.....	188
<b>ANEXO F</b> - Emissão de COV durante método aeróbio - 60 dias.....	189
<b>ANEXO G</b> - Emissão de COV durante método aeróbio - 90 dias.....	190
<b>ANEXO H</b> - Presença de hidrocarbonetos residuais que não foram quantificados.....	191
<b>ANEXO I</b> - Hidrocarbonetos residuais no solo no método aeróbio.....	192
<b>APÊNDICE A</b> - Legislação ambiental e degradação da qualidade do solo pela atividade petrolífera no Brasil.....	193
<b>APÊNDICE B</b> - Emission of Volatile Organic Compounds and Greenhouse Gases from the Anaerobic Bioremediation of Soils Contaminated with Diesel.....	214
<b>APÊNDICE C</b> - Emissão de compostos orgânicos voláteis e gases do efeito estufa oriundos da biorremediação de solos contaminados com diesel.....	233
<b>APÊNDICE D</b> - Emission of VOC and GHC by bioremediation of soil contaminated with diesel.....	248
<b>APÊNDICE E</b> - Emission of volatile organic compounds and greenhouse gases by anaerobic bioremediation of soil contaminated with diesel.....	249

## INTRODUÇÃO

A contaminação dos solos pode ocorrer através da dispersão de poluentes sólidos, líquidos e gasosos e pelo potencial destes poluentes migrarem pelos poros dos solos. Os efeitos negativos destes processos são o resultado do avanço industrial que a sociedade sofreu na segunda metade do século XX e do rápido crescimento apresentado no início do século XXI. Na lista de prioridades nacionais dos EUA existiam em meados da década de 90, mais de 1.200 áreas contaminadas, com possibilidade desse número aumentar para 32 mil (RINKLEBE et al., 2010). Em cidades brasileiras, como Rio de Janeiro e São Paulo, o INEA e a CETESB informam as áreas contaminadas nestas cidades (1925 no estado de São Paulo e 160 no estado do Rio de Janeiro).

A composição da matriz energética brasileira (BRASIL, 2011), mesmo com a contribuição da energia hidroelétrica, ainda contém uma participação de derivados fósseis de energia, o que traz problemas para o meio ambiente. Desta forma, as várias formas de atividade industrial tendem a contribuir de forma unitária para a poluição do meio ambiente. Entre os vários setores industriais com alto potencial poluente destacam-se a indústria da construção civil, que polui o solo com resíduos metálicos, tintas e de cimento, a indústria química e petroquímica, com seus subprodutos que, na maioria das vezes, são despejados sem tratamento e a indústria petrolífera, que apresenta poder poluente em toda a cadeia produtiva que a envolve.

Segundo o último Balanço Energético Nacional (BRASIL, 2011), o valor comercializado do petróleo e derivados teve aumento no início de 2008 e queda acentuada de 70% no final do mesmo ano, o que resultou no aumento de consumo desta fonte energética altamente poluente. Este aumento impactou na redução no consumo de gás natural (menos poluente) no mesmo período, já que este não sofreu variação de preço, resultando numa concorrência injusta com os derivados do óleo (MME, 2011). A Figura 1 mostra a oferta de energia no Brasil, segundo dados do Balanço Energético Nacional 2010 (BEN, 2011). Embora a matriz energética brasileira seja a mais renovável do mundo, contando com 75% de produção originada de fontes hidroelétricas e eólica, o petróleo aparece como menor participante da matriz (não ultrapassa 3,6% contra 75% de energia hidráulica), fato que pode ser visto na Figura 1. Com o advento de produção de petróleo na região do pré-sal, este cenário tende a mudar e este aumento de consumo tende a aumentar os eventos de contaminação, seja do ar, solos ou águas. (ANEEL, 2002).

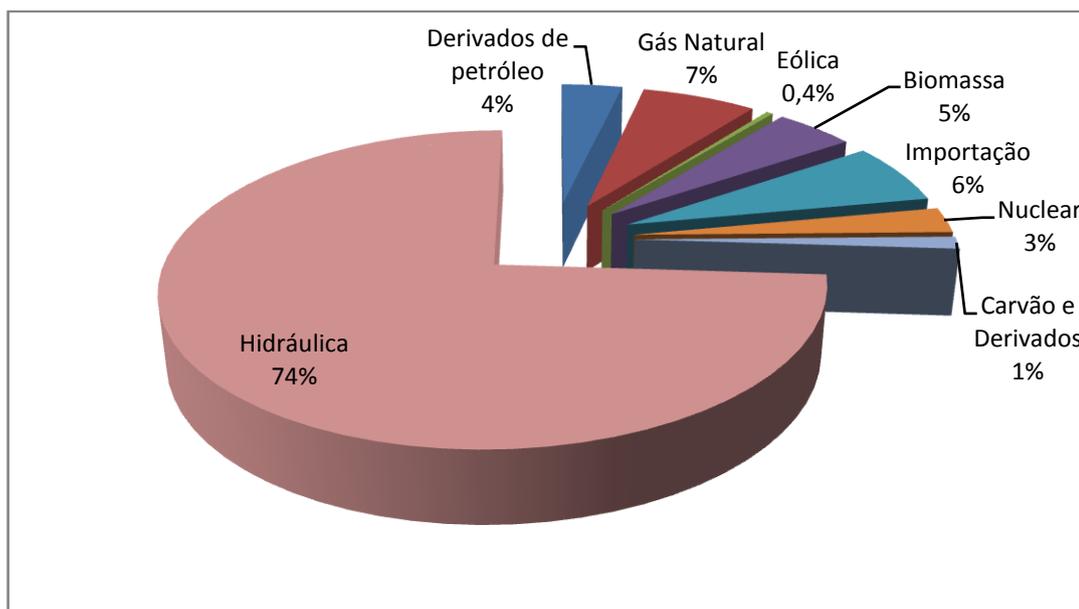


Figura 1 - Oferta de energia por fonte. Balanço Energético Nacional (BRASIL, 2010)

No tocante à indústria do petróleo, são numerosas as oportunidades de introdução de poluentes durante os diferentes processos. Desde os processos de prospecção do óleo, passando pelas etapas de perfuração, produção, transporte e refino ou processamento do gás (natural e liquefeito), toda a cadeia oferece riscos ambientais imensos. Dentre estas, as etapas finais (perfuração, produção, transporte e refino ou processamento de gás) tornam-se as mais poluentes pela possibilidade de vazamento de petróleo/derivados, pela inserção de fluidos de perfuração utilizados nos processos ou nos diversos fluidos utilizados no refino e purificação dos derivados.

Nos processos de perfuração, a utilização dos fluidos se faz necessária para a manutenção de cascalhos em suspensão durante todo o processo. Segundo Thomas (2004), os fluidos apresentam propriedades químicas bem singulares para conseguirem manter os cascalhos em suspensão: densidade controlada, parâmetros reológicos bem estreitos, teor de sólidos e pH. Além destes fatores, apresentam-se em bases aquosas e bases oleosas. Em função de vazamentos destes fluidos no processo produtivo, várias empresas do mundo têm se preocupado com este tema. Segundo Aston et al. (2000), o uso de métodos de fortalecimento de poços para evitar a perda de fluidos se faz necessária, podendo ser obrigatória, pois desta forma evita-se a perda do fluido e reduz-se a poluição ambiental causada por estes vazamentos.

Última parte da cadeia produtiva do óleo antes da distribuição de derivados, o refino de óleo/processamento de gás, apresenta vários problemas ambientais relacionados. Segundo

Mariano (2005), as principais emissões atmosféricas observadas são SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S e componentes do gás (natural e GLP). Medidas para minimização destas emissões são executadas, tais como utilização de tanques de teto flutuante, melhoria na combustão dos fornos, melhora da operação dos equipamentos, modificação dos processos e processamento de petróleo pobre em enxofre, porém a poluição atmosférica ainda é observada (MMA, 2012). Em relação à efluentes hídricos, sólidos dissolvidos e em suspensão em concentração alta são geralmente observados, assim como metais, pH extremamente ácidos ou alcalinos, tornando o efluente muito corrosivo, substâncias tensoativas e outros compostos tóxicos. Este tipo de poluição espalha-se rapidamente atingindo lençóis de água, causando sérios danos à vida aquática.

No transporte de petróleo e derivados, uma atividade vital para o setor, são gerados resíduos sólidos: diversos materiais contaminados por petróleo (estopas, *pigs* etc.), borras oleosas de fundo de tanques de armazenamento e de navios petroleiros, borras oleosas de limpeza de caixas de separação água e óleo e os solos contaminados por vazamentos de petróleo, principalmente em oleodutos, devido à corrosão, falha estrutural ou operacional e ação de terceiros. A deposição das borras oleosas no solo era, há poucas décadas, prática comum e estudos atuais mostram que este tipo de poluição deve ser tratado e visto com mais seriedade, em virtude dos impactos ambientais relacionados (SHIE et al., 2004).

A poluição de águas causada por vazamento de petróleo em unidades de produção *offshore* é um problema grave e deve ser tratada com cuidado. Não é de hoje que estes vazamentos ocorrem. Em 1979 houve vazamento de petróleo na Baía de Campeche no México, onde 420 mil toneladas de petróleo poluíram as águas da baía. Em 1994 houve ruptura de oleoduto no norte da Rússia e os vazamentos atingiram os rios Usa e Kolva ([www.geofisicabrasil.com.br](http://www.geofisicabrasil.com.br)). Em 2009, aproximadamente 450 toneladas de petróleo no Mar do Timor, poluindo todo o sudoeste asiático. Só os EUA já sofreram com grandes vazamentos em todo o curso do século XX. O vazamento de óleo causado por problemas mecânicos da British Petroleum (BP) em 20 de abril de 2010 no golfo do México pode dar aos EUA o título de portador de uma das piores tragédias ambientais vivida pelo planeta. Cerca de 800 mil litros de petróleo vazaram diariamente por quase 70 dias e a poluição chegou a contaminar praias localizadas no Golfo do México e na Flórida. A Figura 2 mostra a tentativa de controle das chamas na plataforma. Segundo especialistas o vazamento está bem próximo do montante ocorrido no naufrágio do Navio Exxon Valdez, ocorrido em 1989 no Alasca. A poluição relacionada ao vazamento de óleo em unidades *offshore* é mais um caso de negligência pelas autoridades ambientais, em face de gravidade do problema e ausência de fiscalização de

órgãos governamentais e internacionais. Este fato é corroborado pelos últimos acidentes ambientais relacionados ao vazamento de óleo: Guerra do Golfo, Kuwait, Golfo Pérsico (1991), Ixtoc I, Campeche, Golfo do México (1979), Poço de petróleo Fergana Valley, Uzbequistão (1992), Atlantic Empress, Tobago, Caribe (1979) entre outros. Exemplo recente foi o acidente ocorrido na bacia de Campos em 2012, onde 3,7 mil barris de petróleo se espalharam no mar (BRASIL, 2013)



Figura 2 - Vazamento de petróleo no Golfo do México em plataforma da BP. Fonte: Valor Econômico (2011).

Desde a poluição de águas, onde o vazamento ocorreu até a poluição de praias com consequente morte da fauna e flora locais, a problemática envolvendo vazamentos de óleo e derivados de petróleo é caso rotineiro. Este tipo de poluição é percebido facilmente, pois os impactos na biota são alterações no aspecto do solo, água e ar que podem ser verificados a olho nu: águas apresentando coloração alterada, solo e ar apresentando partículas em suspensão com consequente morte de animais e plantas, causada pela redução da concentração de oxigênio livre. No ar, o aumento de compostos voláteis na atmosfera contribui para o aumento da poluição atmosférica, pois agride de forma drástica o meio ambiente. Curiosamente pouco se fala na literatura sobre esta parcela de poluentes, pois os impactos ambientais, embora sejam tão graves quanto aos demais, não são perceptíveis facilmente a olho nu, fazendo com que esta parcela seja negligenciada pelas autoridades mundiais de controle ambiental.

Nesta questão, o aumento das atividades industriais aumenta potencialmente a poluição nos três níveis anteriormente comentados: ar, água e solo. Em fase de construção o Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro (COMPERJ) se apresenta como um dos cenários mais poluidores da indústria fluminense pelo tipo de produtos que serão processados. O COMPERJ está sendo construído na região de Itaboraí-RJ, que tem por objetivo principal aumentar a produção nacional de petroquímicos. Será responsável pelo processamento de 450 mil barris/dia de petróleo do campo Marlin (COMPERJ, 2012). Sendo a Petrobras, a maior detentora das atividades do complexo, espera-se grande fluxo de transporte de óleos e derivados. Conseqüentemente um aumento na poluição relacionada ao derramamento de óleos e derivados de petróleo deverá ser observada.

#### Objetivo Geral

Estudar os compostos emitidos por volatilização durante o processo de biorremediação de solo contaminado experimentalmente por diesel.

#### Objetivos Específicos

- Verificar a relação entre a quantidade de contaminante utilizado, o tipo de tratamento (anaeróbico ou aeróbico) e as emissões observadas;
- Estudar o processos de biorremediação com o solo em condição abiótica, atenuação natural e bioestímulo.
- Comparar as taxas de conversão de métodos aeróbios e anaeróbios a partir da quantificação de compostos voláteis, gases de efeito estufa e de contaminantes residuais no solo;
- Estudar as emissões de Compostos Orgânicos Voláteis dos Processos de biorremediação;
- Estudar as emissões de Gases do Efeito Estufa dos processos de biorremediação;
- Delinear as limitações do processo de biorremediação através da confirmação das emissões de voláteis nos processos estudados.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As emissões durante os processos de remediação de solos contaminados não é um fato novo. Em especial, os processos de biorremediação de solos contaminados apresentam alto desempenho e a ação do consórcio de micro-organismos recebe todo o mérito pelo processo. Não são levados em consideração a possibilidade de perda por volatilização ou a quebra de moléculas pesadas em moléculas mais leves com posterior volatilização. Com a evolução dos problemas ambientais relacionados à emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) e Gases Efeito Estufa (GEE), alguns estudos nesta vertente começaram a ser realizados.

Segundo Namari (2006), vários COV são liberados durante a estocagem de lixo para obtenção de energia. Neste trabalho, efetuaram a quantificação de COV encontrando valores de concentração alarmantes liberados durante o processo, tais como altas concentrações de CH<sub>4</sub> na ordem de 7 ppm e CO<sub>2</sub> na ordem de 60 ppm. Da mesma forma, este trabalho busca a quantificação de COV e GEE liberados em processos de biorremediação de solos contaminados por petróleo e/ou derivados deste. Para isto, entender como o processo de biorremediação ocorre, quais parâmetros podem influenciar nesta volatilização e em que etapa do processo esta volatilização é máxima torna-se fator importante para a compreensão do fenômeno e, conseqüentemente, o alcance de processos para evitar tal fato. Outros autores como Arbilla et al. (2007), Corrêa e Arbilla (2006, 2007 e 2008) também comentam em seus estudos a problemática das emissões de gases poluentes, reforçando a necessidade de maiores estudos sobre as possíveis emissões em processos de remediação.

### 1.1 Tipos de solos

O solo presente no território brasileiro pode ser caracterizado por vários métodos, tais como o método brasileiro desenvolvido pela EMBRAPA (SIBICS, 1999) ou o método internacional de classificação de solos desenvolvido pela FAO (Food and Agriculture Organization – United Nations), chamado World Soil Resource Report. O SIBICS admite novas classes de solos, assim que estas classes vão sendo incorporadas. Segundo Teixeira et al. (2001), embora os solos possam ser caracterizados por critérios genéticos, morfológicos ou morfogenéticos, prefere-se o critério brasileiro, mais simples e que oferece uma classificação razoável. O sistema compreende 14 classes de primeiro nível: Alissolos, Argissolos,

Cambissolos, Chernossolos, Espodossolos, Gleissolos, Latossolos, Luvisolos, Neossolos, Nitossolos, Organossolos, Planossolos, Plintossolos e Vertissolos.

- Alissolos: solos minerais não hidromórficos, com horizonte B textural ou nítico, teores de alumínio extraível  $> 4,0$  cmolc/kg de solos e CTC  $> 20$  cmolc/kg de argila.
- 3Argissolos: solos minerais não hidromórficos, com horizonte B textural e argila de atividade baixa, que não apresentam os requisitos para satisfazer as classes de: Alissolos, Planossolos, Plintossolos e Gleissolos.
- Cambissolos: solos minerais não hidromórficos com horizonte B incipiente subjacente a qualquer tipo de horizonte superficial.
- Chernossolos : solos minerais não hidromórficos, com alta saturação por bases, argila de atividade alta e horizonte A chernozênico.
- Espodossolo: solos minerais com horizonte B espódico abaixo do horizonte A ou E ou abaixo de hístico com menos de 40cm.
- Gleissolo: solos minerais hidromórficos com horizonte glei dentro dos primeiros 50cm da superfície ou entre 50 e 100cm, desde que precedido de horizontes com sinais de hidromorfia.
- Latossolo: solos minerais não hidromórficos com horizonte B latossólico abaixo de qualquer tipo de A.
- Luvisolos: solos minerais não hidromórficos com horizonte B textural ou B nítico, com argila de atividade alta e saturação de bases elevada.
- Neossolo: solos minerais não hidromórficos, pouco desenvolvidos, com pequena expressão dos processos pedogenéticos.
- Nitossolo: solos minerais com horizonte B nítico (reluzente), com argila de atividade baixa, estrutura prismática ou em blocos moderada ou forte e com baixo gradiente textural.
- Organossolo: solos constituídos essencialmente de matéria orgânica.
- Planossolo: solos minerais hidromórficos ou semi-hidromórficos, com mudança textural abrupta e horizonte B plânico (B textural com cores de redução e estrutura em blocos e/ou prismática bem desenvolvida).
- Plintossolo: solos minerais com horizonte plíntico dentro de 40cm ou abaixo do A ou E, ou precedido de horizonte com efeitos de hidromorfismo ou com presença de petroplintita.

- Vertissolo: solos minerais argilosos com horizonte vértico entre 25 e 100cm de profundidade e relação textural insuficiente para caracterizar um B textural.

Para cada nível ou ordem, descrito anteriormente, ocorrem desmembramento em dois, três ou quatro classes de segundo nível ou subordens, porém esta subdivisão não será abordada neste trabalho. Dependendo do tipo de solo onde o poluente se acumula, o processo de dispersão ocorrerá de forma distinta. Por isto, conhecer o tipo de solo que está contaminado é de suma importância. No sudeste brasileiro tem-se maior concentração de solo do tipo latossolo, rico em argilas e de aspecto avermelhado, poroso e de fácil espalhamento de poluentes líquidos.

Os problemas relacionados às contaminações de solos por derivados de petróleo são bem descritas por Sanchez (1998) e Gibbotti (1999) e podem ser resumidos como riscos à saúde, ecossistema (segurança de seres humanos e de propriedades onde a contaminação ocorreu) e a deterioração da área contaminada. Outros autores como Lopes (2012) que trabalhou com contaminação de solo argiloso por petróleo, Aguiar (2006) que trabalhou com fitorremediação de solos também contaminados com petróleo e Ramos (2007) cujo trabalho teve como prioridade a avaliação de toxicidade de solos contaminados com petróleo, mostraram em seus trabalhos que a deterioração de solos contaminados aumentam os riscos à saúde e culmina na deterioração da área poluída. Desta maneira, estudar os mecanismos de redução de poluentes e os processos secundários (reações de quebra molecular, formação de COV ou GEE referentes aos tratamentos de remediação é de suma importância para verificação da eficácia do tratamento efetuado.

## 1.2 Petróleo e Derivados

O petróleo, produto fóssil formado basicamente por hidrocarbonetos e alguns contaminantes nitrogenados e sulfurados, em sua maioria, é um dos principais componentes da matriz energética mundial e brasileira (BRASIL, 2011). Segundo Speight (2006) e Thomas (2004) é uma mistura complexa de hidrocarbonetos líquidos e gasosos resultantes da degradação e maturação da matéria orgânica. Sua formação é lenta e duas são as teorias sobre sua formação: a primeira, de caráter inorgânico e a segunda que defende a formação do petróleo por decomposição de matéria orgânica e maturação com a formação dos hidrocarbonetos de petróleo (SPEIGHT, 2006).

### 1.2.1 Teoria inorgânica de formação do petróleo

A teoria inorgânica é baseada na formação do petróleo nas profundezas da Terra, a partir do metano presente no interior do planeta. Segundo o químico francês Marcellin Berthelot e o russo Dimitri Medvedev, os hidrocarbonetos constituintes do petróleo foram “originalmente incorporados à Terra durante o processo de acreção planetária” e não possuem por sua vez, qualquer relação com os materiais biológicos da superfície terrestre. A síntese de Fischer-Tropsch exemplifica a formação de óleo a partir do metano, óxido de carbono e hidrogênio, ambos presentes no interior do planeta (SPEIGHT, 2006).

### 1.2.2 Teoria orgânica de formação do petróleo e sistema gerador

A teoria orgânica de formação do petróleo é baseada em vários aspectos que definem o tipo de petróleo a ser obtido no final das etapas: formação do ambiente deposicional (sistema gerador de petróleo), etapas de formação do petróleo, migração primária, migração secundária e zona de migração e formação do ambiente reservatório. Em cada etapa desta, ocorrem processos químicos e físicos baseados nas condições químicas a que o ambiente está submetido (SPEIGHT, 2006). Este mesmo autor definiu “se há petróleo, deve existir uma rocha geradora que o formou”, que instituiu o conceito de rocha geradora, base da teoria orgânica moderna.

O ambiente deposicional é aquele que se forma pelo acúmulo sequencial de matéria orgânica e sedimentos que dão origem ao final desta etapa da rocha chamada rocha geradora de petróleo (SPEIGHT, 2006).

Segundo Peters et al. (2007), o ambiente deposicional é formado pelo acúmulo sequencial de matéria orgânica simples, unicelular em ambiente anóxico (que apresenta pequena concentração de oxigênio ou ausência deste) e sem a presença de luz (exemplo pode ser visto na Figura 3). Segundo ele, o ambiente anóxico e sem a presença de luz se faz necessário à preservação e maturação da matéria orgânica que sofrerão a degradação nas etapas sequenciais posteriores para a formação do petróleo.

Peters et al. (2007) comentam que, após a formação do ambiente deposicional, também chamado de sistema gerador de petróleo, as condições de alta pressão e temperatura promovem o início da transformação química, indispensável para a formação do petróleo. Neste ponto, o processo de formação pode ser dividido em quatro etapas: diagênese, catagênese, metagênese e metamorfismo.

A diagênese: após a formação do ambiente deposicional, os lipídeos, proteínas e carboidratos, iniciam sua transformação em estrutura precursora do petróleo chamada

querogênio. É a partir da formação deste que o petróleo começa a ser formado. Nesta etapa, a temperatura do sistema não ultrapassa 65°C. Além do querogênio formado também são formados metano bioquímico, ou seja, metano residual das primeiras reações de transformação da matéria orgânica (SPEIGHT, 2006).

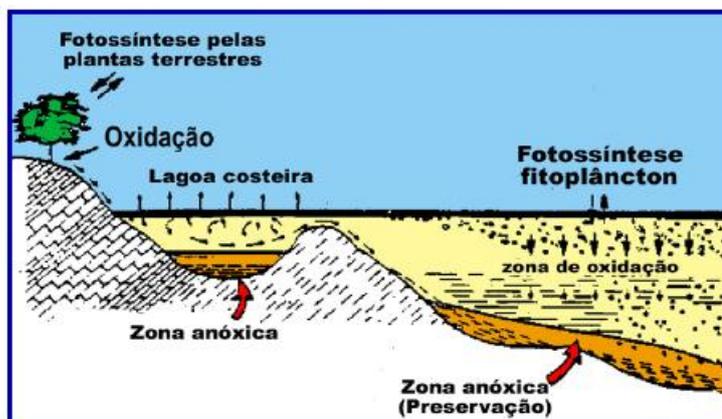


Figura 3 - Formação do ambiente deposicional. Fonte: Souza (2004)

Em relação às condições de formação dos querogênios, estes podem ser classificados em quatro formas distintas (tipos I, II, III e IV) e esta classificação é feita de acordo com a relação hidrogênio/carbono (H/C) e oxigênio/carbono (O/C), que permitiu a construção do diagrama de Van Krevelen mostrado Figura 4. Sob o ponto de vista químico, o querogênio é constituído de núcleos aromáticos com a presença de heteroátomos na cadeia. Como na diagênese as reações não são controladas, ao fim desta etapa o querogênio apresenta, em grande maioria das vezes, estrutura amorfa (SPEIGHT, 2006). O diagrama de Van Krevelen busca relacionar os querogênios formados pela proporção entre os elementos mais abundantes: carbono, hidrogênio e oxigênio. Segundo Peters et al. (2007), a classificação dos querogênios se dá pelas seguintes características: querogênio do tipo I, formado predominantemente por cadeias alifáticas e alta razão H/C, geralmente formado a partir de lipídeos, tipo II que contém maior núcleos aromáticos e mais rico em oxigênio. É geralmente derivado de matéria orgânica marinha; tipo III, formado por funções oxigenadas e poucas cadeias alifáticas. Baixos valores para H/C e altos valores para relação O/C (PETERS et al., 2007). A Figura 4 mostra o diagrama de Van Krevelen. Terminada a etapa de formação do querogênio, o sistema tem sua temperatura aumentada. Nesta etapa, a temperatura do sistema chega a quase 150°C, responsável pela conversão de querogênio em óleo, gás úmido e vapor d'água. Neste momento a pressão aumenta e a temperatura do sistema chega a aproximadamente 200°C, devido à liberação de vapor d'água e reações contínuas de quebra

do querogênio. São formados hidrocarbonetos de cadeia curta e metano seco. Segundo Peters et al. (2007), a esta etapa dá-se o nome metagênese. Por fim, com o avanço das condições térmicas do sistema, há formação de resíduo de carbono em última etapa chamada metamorfismo.

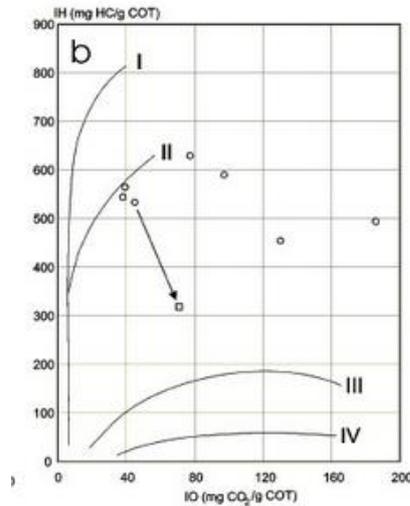


Figura 4 - Diagrama de Van Krevelen. Fonte: Speight, (2006)

A Figura 5 mostra a sequência de evolução do querogênio até a formação de óleo, gás e grafite (carbono residual).

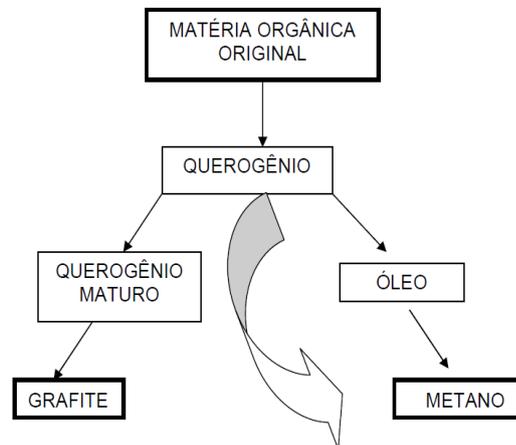


Figura 5 - Mecanismo de formação de petróleo. Adaptado de Peters et al. (2007)

### 1.2.3 Sistemas migratórios e formação da rocha reservatório

Ao final da formação do petróleo na rocha geradora e o aumento da pressão no

interior desta, segundo Thomas (2004), ocorre ruptura do cimento que compõe o sistema gerador e o conteúdo do produto formado (óleo + gás) se move para fora da rocha, regiões menos pressurizadas. Segundo Thomas (2004) este processo recebe o nome de migração primária de petróleo.

A região externa à rocha geradora, chamada zona de migração é uma região rochosa sedimentar, onde o petróleo se movimenta através dos poros da rocha. Segundo Speight (2006), a zona de migração é a parte do processo em que mais ocorre a degradação do petróleo, quer seja pelo aumento da concentração de oxigênio na rocha, quer seja pelo aumento da concentração de micro-organismos aeróbios ou aumento da incidência de luz. A esta etapa dá-se o nome de migração secundária. A migração secundária continua até que o petróleo encontre rocha impermeável, chamada trapa, selante ou rocha capeadora (SPEIGHT, 2006). O acúmulo de petróleo migrante por ação da rocha selante é chamado ambiente acumulador ou rocha reservatório (THOMAS, 2004).

#### 1.2.4 Tratamentos primários e logística primária de petróleo bruto

A mistura de hidrocarbonetos produzidas pelo processo de elevação, posterior à perfuração da coluna de produção, faz o petróleo bruto chegar à plataforma com impurezas. Thomas (2004) descreve os tratamentos primários a que o petróleo bruto está submetido para a remoção de impurezas brutas, tais como resíduos de água no óleo e microgotículas de óleo dispersas no gás, bem como a remoção de micropartículas de sólidos dispersos no gás. Estes tratamentos recebem o nome de tratamentos primários e são realizados em vasos de pressão, onde a sequência de operações unitárias dentro do vaso faz a separação dos contaminantes. Neste sistema, que pode ser observado na Figura 6, a seção de separação primária faz a primeira separação onde um conjunto de placas defletoras faz a separação inicial de gás e líquidos. Num segundo momento a emulsão formada (mistura heterogênea de óleo e água) é separada por espalhador e pela ação da gravidade, numa região do vaso chamada zona de separação secundária, onde os líquidos são separados por densidade.

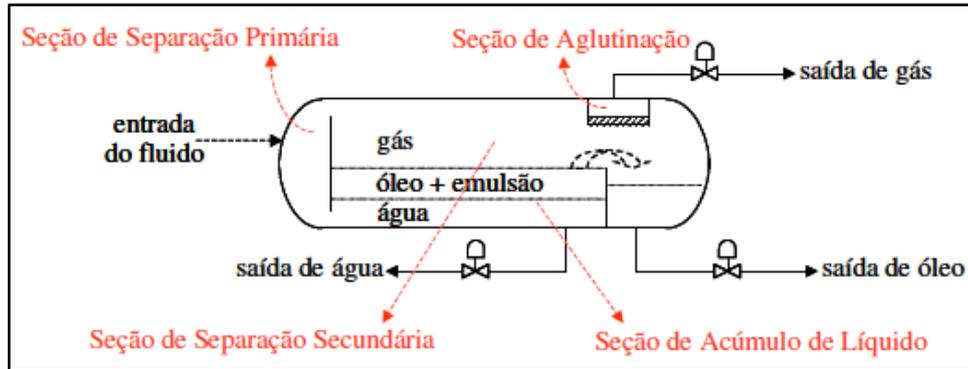


Figura 6 - Tratamento trifásico de petróleo. Fonte: Souza (2004)

Ao final deste processo, ocorre a saída de água, óleo e gás, porém este último ainda passa por último tratamento antes de deixar o vaso para remoção de micro-gotículas de óleo contaminante que poderia ter sido levada por arraste. Esta região do vaso é chamada seção de aglutinação de líquidos (THOMAS, 2004). A água, antes de ser despejada no mar ou utilizada como fluido de para re-injeção em reservatórios em produção, passa por outro tratamento para remoção de contaminantes oleosos que, por ventura tenham chegado até este ponto, por arraste (THOMAS, 2004). Alternativo a este tratamento em plataforma, existe o tratamento VASPS (Vertical Annular Separation and Pumping System) que se assemelha ao tratamento bifásico, ou seja, faz a separação de gás e líquidos, sendo ainda necessária a separação de água do óleo produzido, que pode ser feita por simples decantação. Este sistema é mostrado na Figura 7 (SOUZA, 2004).

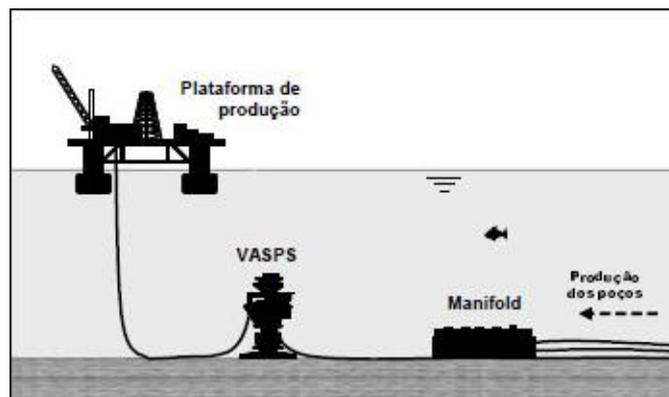


Figura 7 - Sistema de tratamento primário submarino VASPS. Fonte: Souza (2004)

A logística da indústria do petróleo, nesta primeira etapa, consiste no transporte do petróleo bruto até o continente. Para esta operação algumas técnicas são utilizadas pela TRANSPETRO, principal empresa de transporte de petróleo e derivados da PETROBRAS, tais como o uso de navios aliviadores e transporte em oleodutos ou gasodutos de plataformas

fixas até Esta etapa é de suma importância para evitar o rompimento de dutos e, conseqüentemente, vazamento de fluido, visto que o fluido a ser conduzido será petróleo bruto (que apresenta alto teor de contaminantes ácidos e água) ou gás bruto que apresenta razoável contaminação de gases ácidos e vapor d'água. Estes cuidados tem por objetivo minimizar os desastres ambientais relacionados aos vazamentos de fluidos em dutos de transporte.

### 1.2.5 Composição do petróleo, refino e processamento de gás natural

O petróleo em sua composição genérica é formado pela mistura de hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos (SZKLO et al., 2012). A Figura 8 mostra a principal subdivisão de constituintes que o petróleo apresenta, em função da composição de hidrocarbonetos.

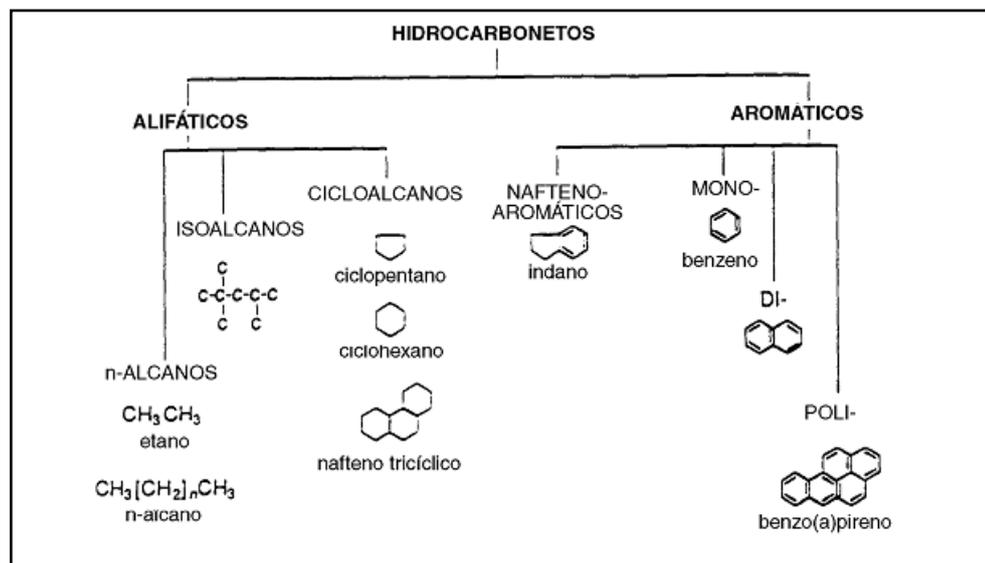


Figura 8 - Hidrocarbonetos componentes do petróleo. Fonte: Seabra (2005)

Os hidrocarbonetos fazem parte da composição do petróleo que apresenta maior poder comercial, sendo que as frações combustíveis são compostas basicamente pela parte leve ou semi-pesada do petróleo. Estas partes são formadas por compostos que apresentam até 25 carbonos na cadeia (GAUTO, 2011). Segundo Speight (2006) esta composição pode ser facilmente caracterizada por análise elementar do produto e análises cromatográficas. As cadeias alifáticas presentes nas frações mais leves do petróleo formam as frações de gás natural (GN), gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta e gasolina. Para as frações mais pesadas, há predominância dos compostos aromáticos típicos da fração diesel e óleos lubrificantes

(INDIO et al., 2011). Em classificação secundária, onde a divisão ocorre pelo estado físico dos compostos presentes, o óleo é dividido em compostos líquidos, gasosos e resíduos sólidos. Os hidrocarbonetos mais pesados fazem parte da fração sólida, chamada alcatrão composta por resíduos de carbono formados na etapa de metamorfismo e por asfaltenos. Os hidrocarbonetos meio pesados e leves formam a parte líquida (GAUTO, 2011) e a parte mais leve é formada pelos hidrocarbonetos gasosos (GAUTO, 2011 e VAZ et al., 2008).

A Figura 9 mostra os componentes presentes no petróleo que não são hidrocarbonetos. São compostos presentes na frações mais pesadas da parte líquida, tais como resinas, asfaltenos e porfirinas que apresentam alto teor de enxofre e oxigênio, fato que faz com que estas frações sejam as responsáveis pelo alto grau poluente do petróleo. A relação direta com a formação de deposição ácida é possível de ser feita, pois estas moléculas quando oxidadas, promovem o aparecimento de óxidos de enxofre e nitrogênio,  $SO_x$  e  $NO_x$ , respectivamente (INDIO et al., 2011; SEABRA, 2005).

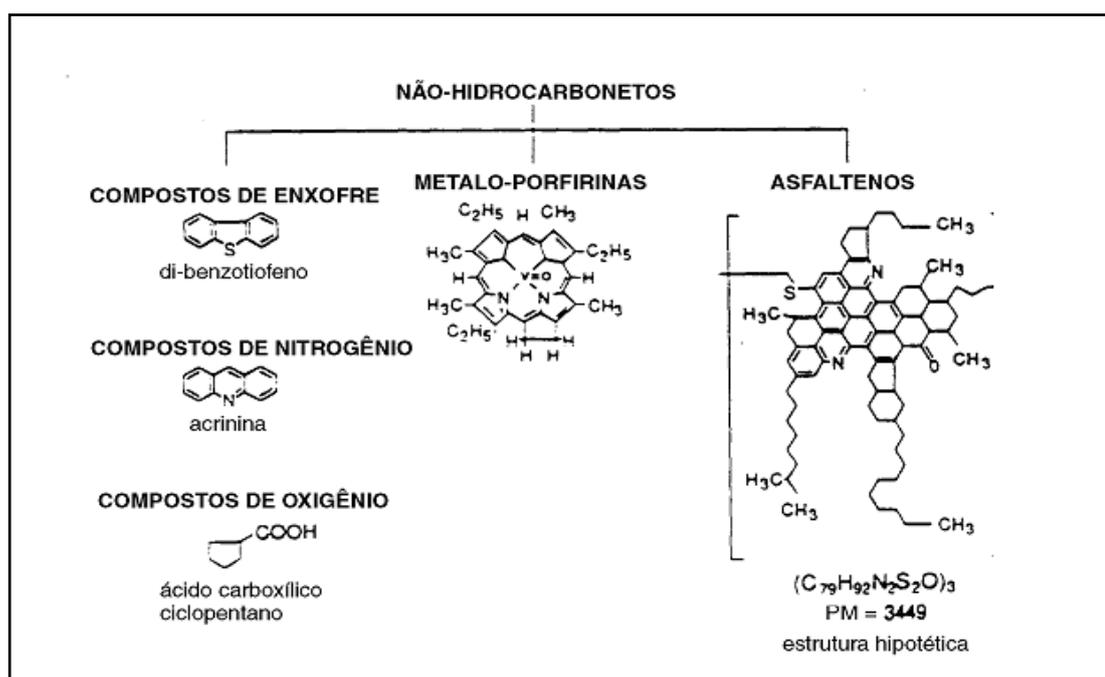


Figura 9 - Componentes do petróleo que não são hidrocarbonetos. Fonte: Seabra (2005)

Sob o ponto de vista energético, os componentes do petróleo não apresentam potencial energético quando misturados. Desta forma, o petróleo bruto não possui atrativo comercial, o que faz com que a cadeia produtiva de petróleo prossiga com o objetivo de separar as frações com maior potencial comercial (FAHIM et al., 2011). Desta maneira, as unidades de refino tem por objetivo separar as frações em função de seu ponto de ebulição.

Estas separações, bem como a purificação dos derivados refinados é feita sequencialmente segundo descrito por Fahim et al. (2011). A Figura 10 mostra os principais hidrocarbonetos separados em unidades de fracionamento de petróleo:

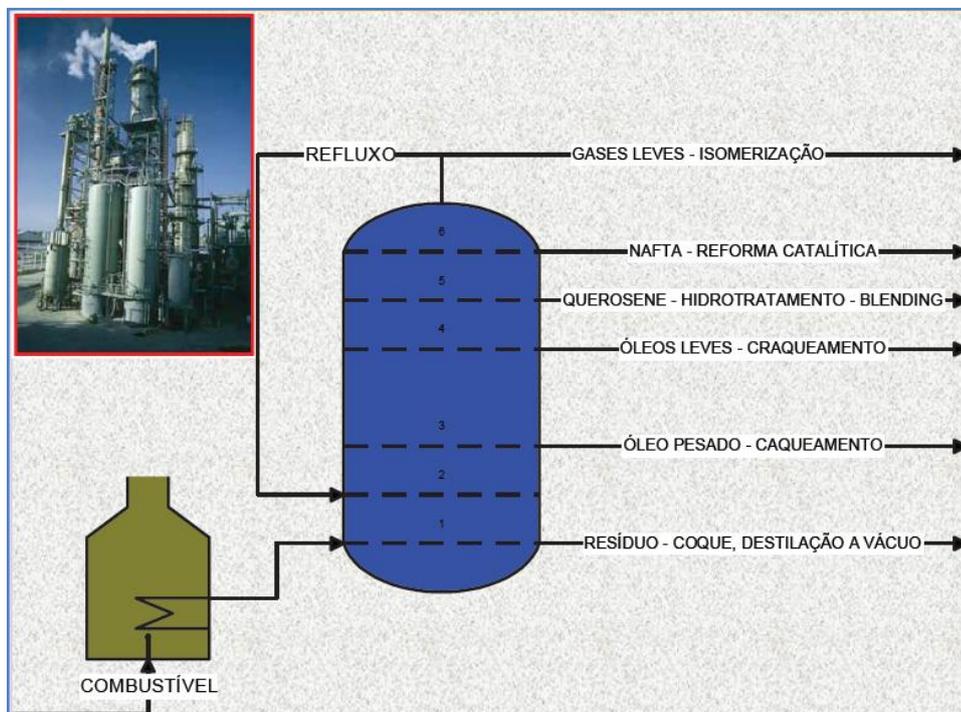


Figura 10 - Unidade de refino de petróleo

O sequenciamento da unidade de refino descrito por Szklo et al. (2012) segue preferencialmente a destilação a pressão atmosférica, destilação a vácuo, purificação de derivados e plantas de transformação química. Este sequenciamento tem por objetivo separar suas frações de petróleo mais facilmente absorvidas pelo mercado, purificá-las e promover a transformação química de um fração em outra, fato que dependerá do mercado consumidor de derivados (SZKLO et al., 2012).

A saída de derivados da torre de fracionamento segue ordenação dos pontos de ebulição de cada componente das frações. Desta forma, pode-se separar os componentes do petróleo em nafta, gasolina, querosene, diesel, óleo lubrificante e resíduos de resinas e asfaltenos (FAHIM et al., 2011). Dentre as frações mais importantes da unidade de refino, tem-se a fração gasolina, nafta (convertida em gasolina em processos pós-refino), querosene e diesel (INDIO et al., 2011). Estas frações fazem parte direta da composição da matriz energética brasileira, descrita pelo BEN (BRASIL, 2010).

A parte gasosa do petróleo é formada pela mistura de quatro hidrocarbonetos principais (metano, etano, propano e butano), resíduos de n-pentano e traços de n-hexano.

(VAZ et al., 2008). A fração mais leve de gás, composta por metano e etano é chamada de gás natural (GN) e a parte mais pesada, chamada de gás liquefeito de petróleo (GLP), parte que apresenta maior teor de contaminantes ácidos (VAZ et al., 2008).

#### 1.2.6 Diesel de petróleo

Dentre os principais derivados de petróleo gerados pela refinaria e pela unidade de processamento de gás, podem ser destacados a gasolina, diesel e gás natural por serem frações de combustíveis altamente consumidas pelo mercado (BRASIL, 2012). Dados do MME mostram que a gasolina apresentou-se como o derivado líquido de petróleo mais consumido pelo mercado, porém o óleo diesel é atualmente o mais consumido, visto que o mercado de transporte rodoviário a base do transporte de massa e carga no país.

A fração diesel é composta por hidrocarbonetos de massa intermediária entre a fração mais densa chamada de resíduo e a fração mais leve composta por nafta e gasolina. Segundo Szklo et al. (2012) apresenta massa específica a 20/4°C média de  $853 \text{ kg m}^{-3}$  e é a fração que apresenta compostos constituídos entre 12 átomos de carbono (C12) até 24 (C24). Segundo Szklo et al. (2012) a viscosidade do diesel está diretamente relacionada ao seu funcionamento dentro dos motores e, desta forma, segundo a resolução 45 da ANP de 20/12/2012, institui os parâmetros de controle químico do diesel para acompanhamento da qualidade e conseqüentemente eficiência do combustível. Segundo ANP, a faixa ideal de viscosidade para o diesel aditivado com 5% de biodiesel é (2,0-5,0)  $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$  (resolução ANP 45 de 20/12/2012), porém somente esta propriedade não pode ser responsável pela manutenção da qualidade do combustível. Estes compostos apresentam alta estabilidade e devido a este fato, servem para datar solos contaminados por petróleo e avaliar a evolução desta contaminação, conforme descrito por Garcia (2005). Outro aspecto que deriva desta alta estabilidade é a dificuldade de quebra ou degradação destas moléculas, nas condições naturais de temperatura e pressão, o que dificulta o processo de remediação escolhido.

A queima de óleo diesel produz algumas substâncias que podem se juntar a HPA não queimados presentes na fração diesel mascarando o processo de remediação (GARCIA, 2005). Como estes compostos (HPA da fração diesel, hidrocarbonetos alifáticos meio pesados e produtos de queima) difundem-se pelo solo, este rapidamente é impregnado nos poros das regiões intra-camadas do solo (GARCIA, 2005). Outros parâmetros, tais como número de cetano (medida da qualidade de combustão da fração diesel), cor, teor de hidrocarbonetos alifáticos pesados e policíclicos aromáticos (HPA) são utilizados para garantia da qualidade

do produto. A Figura 11 mostra os principais HPA existentes em menor escala na fração diesel (AZEVEDO et al., 2013), porém os hidrocarbonetos alifáticos pesados que compõem esta fração apresentam-se igualmente tóxicos (LIDE, 2000).

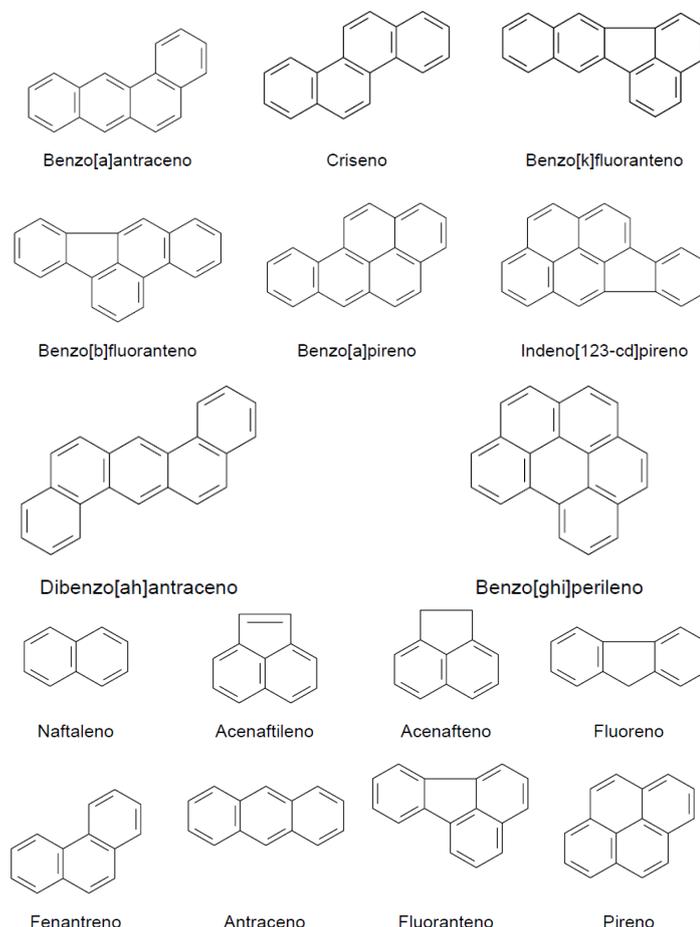


Figura 11 - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Fonte: Azevedo et al.,(2013)

Outro parâmetro de controle importante para a fração diesel é a medição da concentração de enxofre elementar presente. Estes átomos entram na estrutura dos hidrocarbonetos precedentes pela ação de bactérias sulfo-redutoras na zona de migração e derivados sulfurados passam a integrar a lista de contaminantes diversos que o petróleo apresenta.

Segundo ANP, os tipos de diesel de petróleo são classificados em função de sua utilização. Para o diesel rodoviário este pode ser subdividido em diesel metropolitano, diesel interior, diesel marítimo (uso não rodoviário) e diesel padrão. O primeiro utilizado em centros metropolitanos e o segundo em cidades do interior dos Estados. Apresentam a opção de aditivos químicos para melhoria de eficiência sendo chamados de diesel aditivado. As

diferenças entre eles se dá pelos parâmetros de controle: para o diesel metropolitano, ocorre redução na especificação do máximo de contaminantes ácidos. Da mesma forma, o diesel marítimo tem sua especificação mais rígida em relação ao ponto de fulgor (máximo 60°C) e a taxa de poluente ácido que não pode ultrapassar 1% m/v. Estas variáveis têm seus valores definidos em função do local de consumo, o tipo de motor que utilizará o produto e a demanda (ANP).

A dependência do Brasil em relação ao diesel pode ser observada no BEN (2012), onde 19% do consumo energético brasileiro (dentre as principais fontes de combustíveis, incluindo-se a biomassa e etanol) foi proveniente de óleo diesel contra apenas 9,1% de gasolina. Isto pode ser confirmado pelo aumento na importação de diesel no final de 2012, segundo a PETROBRAS. Em relação às emissões de CO<sub>2</sub> o BEN (2012) mostra que houve aumento para 48,4% das emissões de CO<sub>2</sub> antrópico. Este conjunto de informações mostra o quão preocupante é a questão ambiental relacionada ao processo produtivo e consumo de diesel. No tocante ao processo produtivo, as questões relacionadas ao refino baseiam-se em derramamentos na própria refinaria durante o transporte do derivado. Esta problemática é minimizada com processos rígidos de controle (MARIANO, 2005) quando referem-se às questões de poluição de solo e águas, porém as emissões atmosféricas em refinaria requer cuidado especial pela diversidade de poluentes gerados, sobretudo na coluna de fracionamento à pressão atmosférica (MARIANO, 2005).

O transporte de derivados de petróleo mostra-se como um dos grandes problemas do setor produtivo, quer seja pelo derramamento por problemas operacionais, quer seja por ruptura de tubulações provenientes de corrosão generalizada dos dutos de aço carbono. Estes vazamentos podem provocar contaminação do solo e contaminação de lençóis freáticos (MARIANO, 2005). Em relação ao transporte em caminhões, a prática de manipulação de válvulas de controle de forma manual faz com que o procedimento apresente possibilidade de falha humana causar o derramamento de derivados diversos, entre eles o diesel. Se o diesel é rico em hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, observar a toxicidade destes compostos é de grande importância para evitar danos à saúde humana e da fauna e flora da região exposta à contaminação. Comparando-se os HPA mostrados na Figura 9, percebe-se a toxicidade variável, conforme Manoli e Samara (1999) e Netto et. al. (2000). Este não é um parâmetro isolado e depende basicamente do pH do meio, da quantidade de água disponível no solo (desta dependem a capacidade de espalhamento do contaminante), potencial redox do meio e composição do solo (STONER, 1994).

Segundo Stoner (1994), a toxicidade pode aumentar drasticamente pela variação do pH do meio e variação no potencial redox do sistema que, conseqüentemente, pode alterar a composição química do poluente. Esta variação pode resultar em compostos mais tóxicos que os anteriores, porém ainda líquidos e produzir COV que passam a contaminar o ar atmosférico causando inúmeras doenças. Segundo Clark (2001), os HPA mais tóxicos são os que apresentam cadeias maiores, porém os de cadeia menores são os que apresentam maior velocidade de movimentação entre a região porosa do solo ou a maior solubilidade em água podem apresentar maiores toxicidades pelo aumento da velocidade de movimentação do poluente no solo. A Tabela 1, mostra o poder carcinogênico ou mutagênico da maioria dos HPA, toxicidade de alguns hidrocarbonetos alifáticos componentes da fração diesel e as características físico-químicas destas substâncias. Desta forma, reduzir a concentração destes poluentes no solo e conseqüentemente reduzir a probabilidade de aparecimento de substâncias líquidas e gasosas altamente poluidoras tem se tornado critério básico para empresas do ramo de tratamento ambiental.

Em relação às propriedades químicas e físicas dos HPA e hidrocarbonetos alifáticos, pode-se dizer que apresentam de média a baixa solubilidade em água o que pode dificultar sua dispersão em solos úmidos (tanto para HPA como para os alifáticos). Desta maneira, formam borras oleosas frequentemente o que dificulta a ação de micro-organismos em processos biológicos de tratamento, pois estes necessitam da presença de água para facilitar a degradação microbiológica. Ao mesmo tempo, apresentam alto valor de ponto de ebulição o que justifica a tendência destes compostos permanecerem no solo tempo suficiente para que reações lentas de degradação microbiológica ou reações químicas possam ocorrer.

Tabela 1 - Propriedades químicas, físicas e toxicidade de HPA

	Ação no organismo <sup>1</sup>	Nº de Anéis <sup>2</sup>	mm (g.mol <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	PF (°C) <sup>2,3</sup>	PE (°C) <sup>2</sup>	S. em água (mg.L <sup>-1</sup> ) a 25°C <sup>2</sup>	pK <sub>ow</sub> <sup>2,4</sup>	Cons. Henry <sup>2</sup> atm.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> x 10 <sup>-6</sup>
<b>Naftaleno</b>	tóxico	2	128	80	218	31,80	3,4	483 <sup>2</sup>
<b>Acenaftileno</b>	mutagênico	3	152	92	265	16,10	4,1	-
<b>Acenafteno</b>	mutagênico	3	154	96	279	3,70	3,9	145 <sup>2</sup>
<b>Fluoreno</b>	mutagênico	3	166	116	293	1,98	4,2	91 <sup>2</sup>
<b>Fenantreno</b>	Tóxico e mutagênico	3	178	101	340	1,20	4,6	39,3 <sup>2</sup>
<b>Antraceno</b>	mutagênico	3	178	216	340	1,29	4,6	49,7 <sup>2</sup>
<b>Fluoranteno</b>	Carcinogênico e mutagênico	4	202	111	-	0,26	5,2	11,6 <sup>2</sup>
<b>Pireno</b>	Carcinogênico e mutagênico	4	202	149	360	0,15	5,2	5 <sup>2</sup>
<b>Benzo(a)antraceno</b>	Carcinogênico e mutagênico	4	228	158	400	1,1x10 <sup>-2</sup>	5,8	-
<b>Criseno</b>	Carcinogênico e mutagênico	4	228	255	-	3x10 <sup>-3</sup>	5,8	-
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	Carcinogênico	5	252	167	-	1,5x10 <sup>-3</sup>	6,6	12 <sup>2</sup>

	e mutagênico								
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	Carcinogênico e mutagênico	5	252	217	480	$7,6 \times 10^{-4}$		6,8	$0,7^2$
<b>Benzo(a)pireno</b>	Carcinogênico e mutagênico	5	252	179	496	$3,8 \times 10^{-3}$		6,4	$0,4^2$
<b>Indeno(1,2,3-cd)pireno</b>	Carcinogênico	6	276	162	-	$1,9 \times 10^{-4}$		6,6	$0,3^2$
<b>Dibenzo(a,h)antraceno</b>	Carcinogênico e mutagênico	5	278	262	-	$5,1 \times 10^{-4}$		6,7	$0,05^2$
<b>Benzo(g,h,i)perileno</b>	carcinogênico	6	276	222	-	$5,5 \times 10^{-3}$		7,0	-
<b>Decano</b>	Distúrbios no SNC <sup>6</sup>	-	142,29	-30	174.1	-	Muito pequeno (desprezível)		$1,4 \times 10^{-10}$ <sup>7</sup> $2,1 \times 10^{-10}$ <sup>8</sup>
<b>Undecano</b>	Distúrbios no SNC <sup>6</sup>	-	156,31	-26	159.9	-	Muito pequeno (desprezível)		$5,5 \times 10^{-11}$ <sup>7</sup> $5,5 \times 10^{-10}$ <sup>8</sup>
<b>Dodecano</b>	Distúrbios no SNC <sup>6</sup>	-	170,34	-10	216.3	-	Muito pequeno (desprezível)		$1,4 \times 10^{-10}$ <sup>7,8</sup>
<b>Tridecano</b>	Distúrbios no SNC <sup>6</sup>	-	184,36	-5.5	235.4	-	Muito pequeno (desprezível)		$4,3 \times 10^{-8}$ <sup>7</sup>
<b>Tetradecano</b>	Distúrbios no SNC <sup>6</sup>	-	198,39	6	253.5	-	Muito pequeno (desprezível)		$8,8 \times 10^{-10}$ <sup>7</sup>
<b>Pentadecano</b>	Distúrbios no SNC <sup>6</sup>	-	212,41	10	270.5	-	Muito pequeno (desprezível)		$2,1 \times 10^{-10}$ <sup>7</sup>
<b>Hexadecano</b>	Distúrbios no	-	226,44	18	287	-	Muito pequeno (desprezível)		$4,3 \times 10^{-9}$ <sup>7</sup>

SNC <sup>6-</sup>								
<b>Heptadecano</b>	Distúrbios no SNC <sup>6-</sup>	-	240,37	22	303	-	Muito pequeno (desprezível)	$1,8 \times 10^{-9}$
<b>Octadecano</b>	Distúrbios no SNC <sup>6-</sup>	-	254,49	28	316,7	-	Muito pequeno (desprezível)	$3,4 \times 10^{-7}$
<b>Nonadecano</b>	Distúrbios no SNC <sup>6-</sup>	-	268,52	32	330	-	Muito pequeno (desprezível)	$3,4 \times 10^{-7}$
<b>Eicosano</b>	Distúrbios no SNC <sup>6-</sup>	-	282,55	38,8	343	-	Muito pequeno (desprezível)	$3,1 \times 10^{-6}$

(1) Netto et al., (2000); Haritash & Kanshik, (2009)

(2) Lide (2000)

(3) Solomons (2001)

(4)  $K_{ow}$ : coeficiente de partição n-octanol/água definido como a razão entre as concentrações de equilíbrio da substância nas 2 fases constituídas;

(5) Constante de Henry traduz a propriedade de uma substância em se distribuir em 2 fases de um sistema binário.

(6) Sistema nervoso central

(7) Mackaw & Shui (1981)

Complementando os comentários em relação às propriedades físico-químicas destas substâncias, de acordo com as constantes de Henry e com o coeficiente de partição para estes compostos, nota-se a dificuldade em dispersar estas substâncias em sistemas onde a água ou outro solvente polar esteja presente, fato que dificulta as reações de biorremediação conforme dito anteriormente.

### 1.3 Mecanismo de contaminação de solo por derivados de petróleo

O óleo bruto contamina o solo e modifica suas propriedades ao longo do tempo pela biodegradação que este sofre por micro-organismos presentes no próprio solo (WHITE et al., 2003). Os derivados de petróleo líquidos, tais como diesel e gasolina percolam o solo baseados em quatro parâmetros: força gravitacional, força capilar, massa da fração combustível e viscosidade. Autores como Dunne e Leopold (1978), Guiguer (2000) e Amellal (2001) descrevem esta movimentação dos poluentes no solo e conseqüentemente como estes poluentes se dispersam. Segundo Dunne e Leopold (1978), a porosidade, a permeabilidade e condutividade hidráulica são três propriedades distintas. A primeira, faz a relação entre o volume de espaços vazios e seu volume total, a segunda é a medida da facilidade que um fluido tem em se mover através do meio poroso, propriedade dependente do meio e a última, que se relaciona com a permeabilidade, sendo que é dependente do meio e do fluido (DUNNE e LEOPOLD, 1978). O conceito de força capilar é abordado por Guiguer (2000) e atua como força motriz de movimentação dos poluentes pelos poros do solo. Neste caso, o movimento é mais facilmente realizado por fluido de baixa viscosidade (GUIGUER, 2000).

A condutividade hidráulica, conforme dito anteriormente, depende do meio e do tipo de fluido. Desta maneira, esta dupla dependência explica como dois fluidos percolam o solo com velocidades distintas: a velocidade é inversamente proporcional à viscosidade do fluido e de forma inversa, solos argilosos promovem percolação mais lenta do contaminante pela redução no tamanho dos poros. Desta forma, o aumento do tamanho de borras oleosas em solos argilosos é menor que este aumento se o solo contaminado for do tipo arenoso (DUNNE e LEOPOLD, 1978).

A presença de água é fator de redução do espalhamento das borras oleosas, já que não há interação química entre a água e óleo, e o meio aquoso terá preferência em relação à ocupação dos poros de solos sedimentares pelo simples motivo de menor viscosidade do fluido e conseqüentemente maior velocidade de percolação. Desta forma observa-se a

formação de borras de menor tamanho, porém maior número de borras em regiões poluídas que apresentam grande umidade, quando em comparação com a mesma quantidade de óleo que atua como poluente em mesma massa de solo menos úmido (DUNNE e LEOPOLD, 1978). Esta propriedade relacionada à movimentação de fluidos oleosos em sistemas úmidos também pode ser explicada pela textura do solo. A Figura 12 mostra o diagrama das classes básicas do solo, onde pode-se observar a relação entre argila, silte e areia e os diversos tipos de solo, resultantes da mistura destes três tipos de solo (em função da variação da concentração de argila, silte e areia). Vieira (2004) explica que as areias drenam água rapidamente pela interconexão entre os poros que existem neste tipo de solo, porém em sistemas argilosos, a interconexão nem sempre é eficiente e a percolação de líquidos fica dificultada. Esta relação mostrada na Figura 12, apresenta a classificação dos solos pela sua textura.

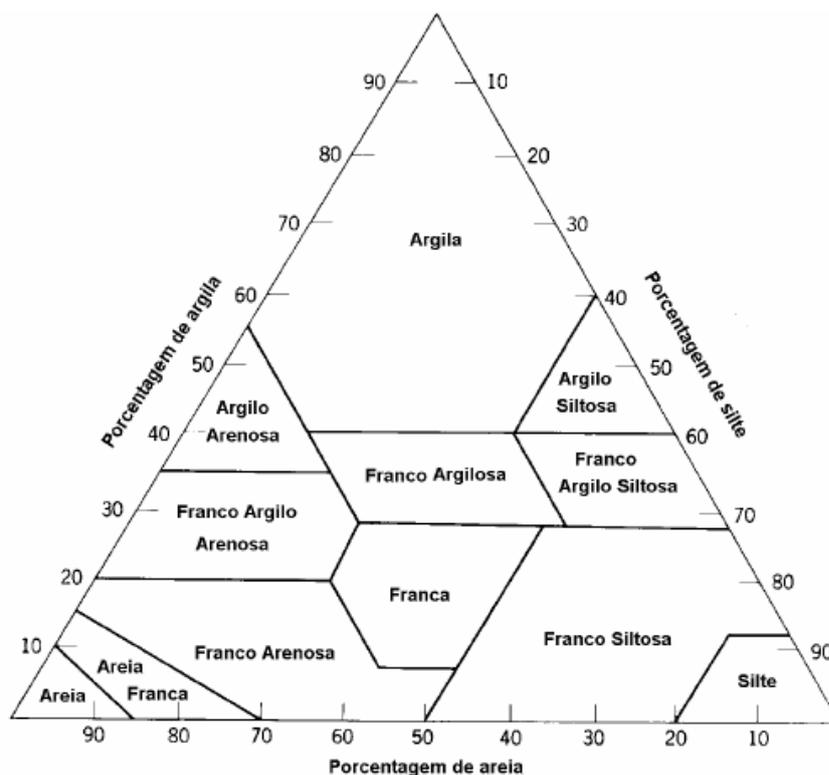


Figura 12 - Triângulo das classes básicas de textura do solo. Fonte: Vieira (1975)

#### 1.4 Técnicas de remediação de solos contaminados

As grandes quantidades de resíduos de petróleo e derivados, inadequadamente lançados ao solo, fornecem uma clara evidência que compostos orgânicos podem permanecer

num sítio por longos períodos de tempo. Desta forma, há uma enorme demanda por tecnologias inovadoras envolvendo a remediação ambiental de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. A disposição inadequada de resíduos pode ser a causa principal de contaminação e poluição do meio ambiente.

A remediação ou tratamento de áreas contaminadas pode ser feita por várias tecnologias (USEPA, 2008). Segundo Roberts (1998), as tecnologias de remediação são caracterizadas pelos fatores degradação, concentração, substâncias constituintes, estruturas dos produtos de decomposição e custo. Todos estes aspectos são levados em consideração para que seja feita a escolha da metodologia a ser empregada. Atualmente as mais utilizadas para remediação são tecnologias envolvendo ao mesmo tempo, processos biológicos, químicos e físicos (ROBERTS, 1998). Quanto à finalidade, estas variações metodológicas convergem para reduzir a carga poluente presente em determinado ambiente, afirmação defendida por Pedrozo et al. (2002). Métodos físicos, químicos e biológicos são utilizados com esta finalidade, porém Cunningham et al. (1996) comentam que os processos de biorremediação *ex situ* deslocam o ambiente contaminado para outros ambientes, sendo este um fator negativo do processo, onde o deslocamento pode provocar contaminações em locais anteriormente isentos de poluição. Desta forma, os processos *in situ* (físicos, químicos e biológicos) tiveram maior investimento em pesquisa e desenvolvimento. A evolução das técnicas foi acelerada em função das pressões por parte da sociedade, que buscava soluções eficientes para o manejo de ambientes contaminados e pela indústria, que tinha por objetivo desenvolver processos eficientes, porém a custos baixos. A Figura 13 mostra os principais métodos de tratamento usualmente executados.

Em relação às reações químicas observadas nos processos químicos, vários autores, tais como Pedrozo et al. (2002), Cunningham et al. (1996), Pereira et al. (2009) e Diplock (2009), comentam que os produtos reacionais devam ser inócuos ou com carga poluente menor que os de origem. Nesta questão, os derivados voláteis destas reações químicas possíveis devem ser objeto de preocupação, pois a volatilização destes compostos pode comprometer a eficácia do tratamento de remoção de poluentes.

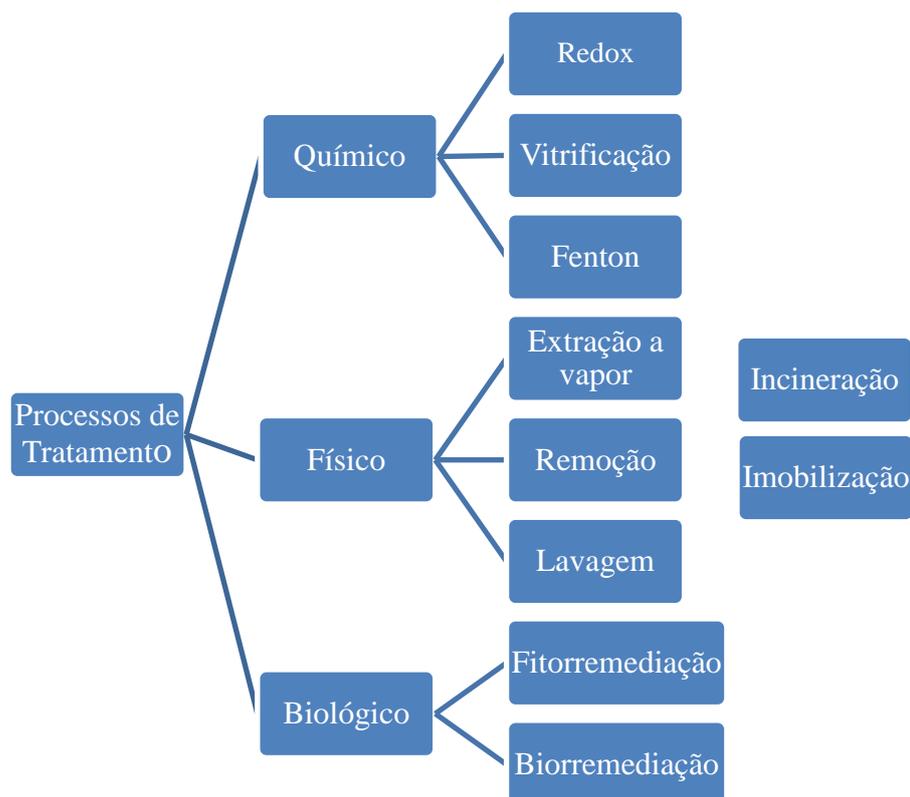


Figura 13 - Tipos de tratamento de remediação de solos contaminados

#### 1.4.1 Processos Físicos

Os processos físicos são baseados no uso de calor, pressão ou de vapor superaquecido. A aplicação do vapor do sistema a tratar têm por objetivo modificar estruturalmente o contaminante presente de modo a reduzir seu poder poluente. Estes métodos atuam fisicamente no contaminante provocando alterações químicas estruturais que inativam o produto em relação ao seu potencial poluidor.

##### 1.4.1.1 Extração de vapor

Conforme mencionado anteriormente, os métodos *in situ* tiveram maior desenvolvimento no campo da pesquisa e desenvolvimento tecnológicos. Um dos mais simples é o que busca a remoção de compostos baseados na redução de compostos químicos voláteis adsorvidos ao solo em regiões insaturadas (em relação aos poluentes). Para isto, um poço de extração é utilizado próximo ao local contaminado e o método baseia-se na aplicação de vapor que carrega os compostos voláteis por interação em direção ao poço de extração. Os

vapores extraídos são tratados por tecnologias adicionais, tais como adsorção ou absorção. Freeman et al. (1995) comentam que os compostos mais leves são prontamente tratados por esta tecnologia, porém compostos mais pesados apresentam dificuldades para a mudança de fase e, conseqüentemente, para movimentação em direção aos poços de extração.

No processo de extração de vapor, a localização do ambiente contaminado é de suma importância para a condução do tratamento de remediação. Outros aspectos importantes são a concentração do contaminante, a profundidade da coluna d'água que passa nas proximidades do solo contaminado e a estrutura do solo (estrutura, textura, permeabilidade e umidade).

#### 1.4.1.2 Remoção e Lavagem

A remoção de solos contaminados e posterior lavagem é uma técnica eficaz e ainda muito utilizada em locais onde a utilização da extração por vapor se torna difícil. Remover a parte do solo contaminado e efetuar lavagem das regiões vizinhas à área removida pode resultar numa redução local da contaminação do solo. A questão que ainda é motivo de discussão é a eficácia deste processo, uma vez que os contaminantes não são tratados e simplesmente removidos de locais indesejáveis e postos em outros ambientes. Outra questão é o mecanismo de lavagem que pode dispersar os poluentes nas regiões vizinhas que anteriormente poderiam não estar contaminadas e ainda ocorre a geração de efluentes.

#### 1.4.2 Processos Químicos

Métodos químicos de remediação são processos simplificados, em geral de oxi-redução, com objetivo de redução a toxicidade dos contaminantes. Como agentes oxidantes usa-se o permanganato em meio ácido e como agentes redutores,  $\text{SO}_2$  ou  $\text{FeSO}_4$ . O potencial deste método de remediação foi verificado por Pereira et al. (2009). Diplock (2009) cita como forma de decomposição química dos poluentes presentes em solos impactados por hidrocarbonetos, a oxidação por raios ultravioleta ou o emprego de peróxido de hidrogênio (Processo Fenton).

O peróxido de hidrogênio, comumente chamado de reagente Fenton por ter sido descoberto por H. J. Fenton em 1876 é o agente oxidante utilizado como fonte de radicais hidroxilas para as reações de degradação subsequentes. Este processo baseia-se na reação entre o peróxido de hidrogênio na presença de íons ferro II (SCHULTE et al., 1995). O radical hidroxila atua em reações de degradação de compostos orgânicos pela retirada de um

hidrogênio do composto ou adição de hidroxila (FLOTRON et al., 2005 e RODRIGUEZ, 2006).

O reagente Fenton é utilizado em processo *in situ* e *ex situ*, embora o primeiro seja relatado pela literatura como o mais eficaz para tratamento de solos contaminados (WATTS et al., 2000).

### 1.4.3 Processos Biológicos

Os processos biológicos são aqueles em que a quebra de substâncias poluentes ocorre através da ação de micro-organismos que promovem o aparecimento de substâncias não-tóxicas (SARKAR et al., 2005; LEE et al., 2006)

Dentre os processos mais importantes pode-se destacar a fitorremediação e a biorremediação como os procedimentos usualmente realizados com a finalidade de redução da toxicidade de contaminantes ambientais diversos através do uso de micro-organismos que efetuam a degradação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos presentes no contaminante (JOHNSEN *et al.*, 2005; PENG *et. al.*, 2008).

#### 1.4.3.1 Fitorremediação

A fitorremediação baseia-se no uso de vegetais e aplicação de técnicas agronômicas de degradação de moléculas orgânicas tóxicas ou na redução da concentração destas a limites permitidos pelos órgãos ambientais (CUNNINGHAN et al., 1999). Frick et al. (1999) descrevem o uso da fitorremediação em técnicas *in situ* para tratamento de solos contaminados por óleos e Cunningham et al. (1996) reforçam este uso em seu estudo. O termo fitorremediação engloba todos os processos envolvidos na remediação de solos, sedimentos e sistemas de aquíferos contaminados por meio da seleção e utilização de espécies vegetais (SCHNOR et al., 1995, MORENO e CORSEUIL, 2001 e ANDRADE e MAHLER, 2002).

Devido à dependência da utilização de plantas e a consequente dependência de características ambientais por parte destes organismos, a técnica da fitorremediação apresenta maior número de variáveis em comparação com os tratamentos físico-químicos (ANDRADE e MAHLER, 2002). Aplica-se a uma grande variedade de poluentes (USEPA, 2000), desde recalcitrantes, que exigem maior controle dos processos de remediação, até poluentes facilmente remediados como hidrocarbonetos leves de petróleo. Fato interessante na fitorremediação é que ela apresenta estética favorável, pois confere ao ambiente onde é

aplicada a técnica o aspecto de uma área de cultivo agrícola e possibilita a reutilização do solo. Outra questão é que o material vegetal utilizado pode ser aproveitado para confecção de móveis, geração de energia, produção de fibras etc.

O mecanismo de absorção dos poluentes pela fitorremediação pode ser feita de várias maneiras. Se o composto apresenta propriedades físico-químicas adequadas, como baixa solubilidade em água é improvável que ele será transportado para dentro da planta e nos tecidos vegetais. No entanto, se o composto orgânico possui características favoráveis ao escoamento é provável que ocorra a absorção e o transporte do composto na planta (BURKEN e SCHNOOR, 1996).

Depois de transportado para dentro da planta, o composto é oxidado *in vivo*. Neste momento a ação de enzimas facilita o transporte dos compostos apolares, tornando-os quimicamente polares, ou em outras palavras, mais móveis ou disponíveis (GÜNTHER et al., 1998).

Os métodos tradicionais de tratamento são, em sua grande maioria, dispendiosos e com alto risco de contaminação pela simples necessidade de transportar o ambiente contaminado para o local onde o tratamento será aplicado. Por essas razões, em anos recentes, passou-se a dar preferência a métodos *in situ*, os quais são mais econômicos e perturbam menos o ambiente (PLETSCH et al., 1999).

As variadas técnicas de remediação apresentam custos diferenciados. Dentre as técnicas descritas anteriormente, a fitorremediação apresenta o menor custo, o que torna o processo mais atrativo e traz benefícios estéticos para a região remediada, porém o tempo para que o processo apresente resultado pode ser longo. Outro detalhe que se deve observar é a limitação imposta pelos organismos vivos que serão utilizados no processo. A presença de toxinas e a concentração de poluentes devem estar dentro dos limites de tolerância das plantas utilizadas para que o tratamento não seja comprometido.

Segundo Aguiar et al. (2012), a fitorremediação é um dos processos mais eficazes para remoção de compostos xenobióticos da classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), que são altamente resistentes como poluentes de solos diversos. Segundo alguns autores (ALKORTA e GARBISU, 2001; PIRES et al., 2003) resultados promissores usando-se a fitorremediação já foram obtidos até para contaminantes baseados em metais, agrotóxicos, explosivos, solventes clorados, além dos hidrocarbonetos presentes no petróleo. Os benefícios do uso da fitorremediação, tais como custo, benefícios estéticos e ser um

processo onde a natureza não é invadida são sustentados por Baird (2002) e Cunningham et al. (1996) em seus estudos.

#### 1.4.3.2 Biorremediação

A biorremediação é uma técnica de remediação que utiliza micro-organismos, tais como bactérias e fungos, como agentes de degradação de substâncias poluentes. Segundo Atlas et al. (1998) a biorremediação se refere à aplicação de processos de biotratamento objetivando a recuperação de áreas contaminadas através de técnicas locais (*in situ*) ou utilizando-se de técnicas de compostagem, biopilhas e biorreatores. Segundo Molina-Barahona et al. (2004), a biorremediação não tem por objetivo somente biodegradar poluentes, porém biodegradar e ativar os micro-organismos presentes para a contínua biodegradação. Tecnicamente mais adequada que a fitorremediação, a biorremediação faz-se uma técnica mais atraente quando os produtos resultantes de seus processos são mais estáveis e geralmente inócuos (EWEIS, 1998). As vantagens relacionadas ao uso da biorremediação são diversas e entre elas pode-se destacar a facilidade de aplicação dos micro-organismos (processos *in situ*), mesmos em áreas de difícil acesso (entende-se por áreas de difícil acesso, solos contaminados em profundidade elevada), onde a administração destes micro-organismos faz-se através de injeção em sistema de poços. As técnicas *ex-situ* necessitam que o ambiente contaminado seja removido e colocado em reatores para que o processo de biodegradação comece, tornando este tipo de biorremediação mais custoso.

Com objetivo de tratar solos contaminados por hidrocarbonetos derivados de petróleo, estratégias foram criadas para favorecer o aumento da população de micro-organismos degradadores. Chamadas de técnicas de estimulação biológica, a bioestimulação e a bioaugmentação são as duas técnicas mais utilizadas. A primeira baseia-se na utilização de micro-organismos já existentes no solo (*indigenous microorganisms*). Já a segunda, envolve a inoculação de micro-organismos selecionados e cultivados *in vitro* formando o chamado consórcio de micro-organismos.

A bioestimulação requer ajustes no solo para facilitar o crescimento da população microbiana. Estes ajustes preveem aumento dos teores de fósforo e nitrogênio (VENDRAMEL et al., 2004 e SILVA et al., 2004). Outros itens de controle são importantes tais como pH, O<sub>2</sub>, presença de água, entre outros. Porém, o processo de bioestimulação ainda é alvo de várias críticas, pois nem sempre os organismos previamente existentes serão os

adequados para a degradação dos contaminantes presentes. Outra questão é a possibilidade das reações de degradação destes poluentes não degradarem completamente o contaminante desejado, após as mudanças das condições químicas do meio. Corrêa et al. (2007) reforçam em sua discussão que o estudo prévio antes da escolha pela bioestimulação faz-se obrigatório.

O bioaumentamento prevê o crescimento microbiano da população já presente no solo pela adição de bio culturas especialmente formuladas para se juntarem aos já existentes. O ambiente natural é monitorado e tal bioaumentamento é acompanhado de implementação e monitoramento das condições ambientais ideais para que os micro-organismos inoculados executem suas atividades metabólicas e se reproduzam. Os poluentes, em sua grande maioria, funcionam como alimento para os micro-organismos presentes. Fator limitante desta técnica é a capacidade de degradação que os micro-organismos inoculados deverão ter, pois deverão metabolizar o contaminante e ainda promoverem o estímulo ao crescimento da população pré-existente.

A biorremediação também é criticada por vários pesquisadores, tais como Díaz (2004), Chagas-Spinelli (2012), Loehr (2001), pois o tempo para que as reduções esperadas da carga orgânica em determinado solo contaminado sejam alcançadas é demasiadamente grande. No caso da bioestimulação, essa afirmativa geralmente é verdadeira e pouco pode ser feito para alterar esta característica. No bioaumentamento, a velocidade reacional pode ser aumentada pela mudança na composição dos consórcios de micro-organismos existentes, reduzindo o tempo de remediação dos solos contaminados para 60 ou 90 dias. Porém algumas agências ambientais não aprovam o uso do bioaumentamento pois a introdução de micro-organismos novos podem gerar resultados inesperados à fauna e flora existente na região.

Dentre os motivos para a escolha de se avaliar a perda dos COV por biorremediação é que este processo é mais acelerado que a fitorremediação, além de ser um processo onde há geração de calor na fase termofílica, favorecendo a volatilização, porém devido a custos baixos para a técnica *in situ*, continua sendo uma das mais utilizadas para remediação de áreas contaminadas (BENTO et al., 2005; MATHEW et al., 2006).

### 1.5 O mecanismo de redução de poluentes na biorremediação

O processo de biorremediação atua na redução de contaminantes a partir da evolução da ação microbiana que apresenta ação variada durante o processo. Desta forma, o crescimento dos micro-organismos presentes influencia diretamente na eficiência do processo biológico de remoção de poluentes (PELCZAR et al., 1997; VAN DER HOEK et al., 1989).

A ação microbiana que ocorre na biorremediação está diretamente relacionada à disponibilidade de alimento (nutrientes fundamentais e poluentes – neste caso atuarão como fontes de energia para os diversos micro-organismos presentes). Para ambientes ricamente nutridos a ação microbiana tende a aumentar (obviamente se outros parâmetros forem adequados, tais como a umidade do ambiente e a temperatura). Pelczar et al. (1997) comentam que a atividade biológica depende intrinsecamente de vários fatores, porém o fator nutricional atua como parâmetro modelador do processo.

A biodegradação modifica as propriedades físicas do óleo bruto e derivados pela redução da concentração de compostos de baixa massa molecular e aumento da fração polar de compostos (WHITE et al., 2003; CONNAN, 1984; PETERS et al., 2007; MILLER et al., 1987). Segundo Da Cruz et al. (2011) a degradação começa pelos compostos mais leves até os de cadeia molecular maior e estes autores discutem a degradação de boa parte de biomarcadores de petróleo, porém como as condições de biodegradação são brandas para a degradação destas, afirmam que os fósseis geoquímicos ou biomarcadores continuam a aparecer mesmo em óleos degradados (DA CRUZ et al., 2011).

Da classe de compostos presentes no óleo, a degradação ocorre em ordem preferencial para os compostos menos estáveis. Em sistemas de composição múltipla, os hidrocarbonetos sofrem degradação preferencial quando comparados com outros compostos orgânicos que contém S, O e N, porém estes, quando degradados podem formar ácidos, compostos aromáticos e fenóis que aumentam a característica tóxica do produto de degradação (HEAD et al., 2003).

As reações de biodegradação podem ser reações de N-desmetilação,  $\beta$  oxidação, epoxidação, dihidrogenação, descarboxilação, quebra de éter e substituição de S por O (HEAD et al., 2003). Estas reações dependem do tipo de poluente e do tipo de condição física a que o sistema está submetido. Vários micro-organismos podem ser utilizados no processo de biodegradação, tais como bactérias e fungos. No tocante ao uso de bactérias, estas podem ter ação biológica completamente distinta. Dependendo do processo metabólico, a degradação de poluentes pode se dar por processos aeróbios ou anaeróbios e estes processos irão apresentar características completamente diferentes. Díaz (2004) comenta em seu estudo sobre as diferentes rotas de biodegradação de hidrocarbonetos. Outros autores, tais como Wilkes et al., (2002), So et al., (2003), Berthe (2002) e Azevedo et al. (2009) mostram rotas semelhantes em seus trabalhos, sempre enfatizando a degradação na porção terminal para hidrocarbonetos de cadeia longa e subterminal para hidrocarbonetos de cadeia curta. As temperaturas em que

as reações ocorrem são baixas quando comparadas com reações químicas de craqueamento, pois as reações seguem rotas catalisadas por enzimas que reduzem drasticamente a energia de ativação e conseqüentemente a temperatura. Enquanto Sklo (2012) e Gauto (2011) comentam que as temperaturas de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos ocorrem acima de 420°C, as reações de degradação de HPA e hidrocarbonetos alifáticos é obtida a partir de 40°C por rotas enzimáticas diversas (OLIVEIRA et al., 2007; DE CASTRO et al., 2004 e LIMA e ANGNES, 1999). Este fato ajuda a explicar as possíveis reações de quebra e/ou rearranjo molecular em sistemas biológicos de remediação.

O metabolismo de ação de micro-organismos aeróbios é baseado em reações bioquímicas redox, exemplificadas pela Reação 1. Nestas reações, os hidrocarbonetos (HC) atuam como agentes redutores e as moléculas de oxigênio como agentes oxidantes, resultando numa reação que libera energia e esta é utilizada pelos micro-organismos (MO). Este processo é denominado respiração aeróbica (EINSIGN, 2001)

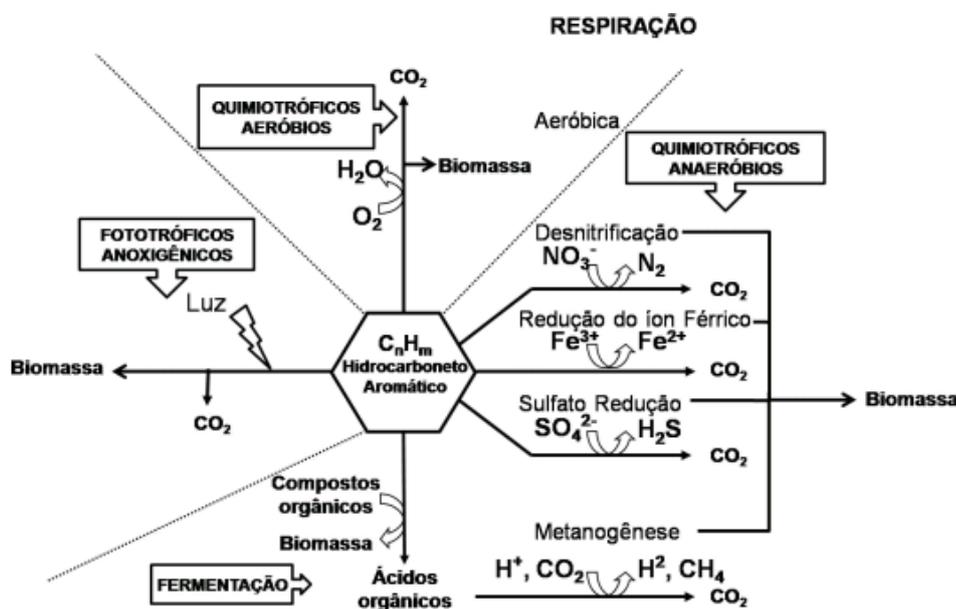


Figura 14 - Mecanismos de biorremediação. Fonte: Díaz (2004)

Segundo Tortora et al. (1995) a fase termofílica do processo ocorre quando o biorreator está entre 55°C e 60°C. Neste momento ocorre aumento da atividade dos micro-organismos presentes, aumento da demanda de energia e conseqüentemente do consumo de oxigênio, resultando no aumento na taxa de degradação dos poluentes presentes. Ainda

segundo Tortora et al. (1995), o tipo de poluente presente pode fazer com que a taxa de degradação do mesmo seja diferente para o mesmo tipo de micro-organismo. Enquanto hidrocarbonetos de baixas e médias massas moleculares têm suas taxas de degradação elevadas, os compostos halogenados ou compostos de maiores massas moleculares apresentam valores médios bem pequenos em relação à sua taxa de degradação por rotas aeróbias e neste caso a biorremediação anaeróbia apresenta melhor eficiência. O mesmo ocorre quando a comparação é feita em relação à compostos lineares e compostos ramificados de mesma massa molecular: estes últimos apresentam taxa de degradação pequena quando em comparação com as taxas de degradação de compostos lineares, tudo isto em reações de degradação aeróbia (TORTORA et al., 1995).

A biorremediação anaeróbia requer um meio redutor para que as reações de biodegradação se processem. A falta de oxigênio no meio faz com que os micro-organismos dependam de outras rotas metabólicas para obterem energia para seu desenvolvimento. Widdel e Rabbus (2001) descreveram o processo anaeróbio de degradação de petróleo mais detalhadamente em 2001 embora o processo tenha sido descoberto no início dos anos 80. A partir deles, outros pesquisadores começaram suas pesquisas segundo este processo de degradação sem a presença do oxigênio, porém o metabolismo degradatório não é profundamente conhecido. Autores como Foght (2008) e Meckenstock et al. (2004) discutem se todos os HPA poderiam atuar como totalmente como substratos para os micro-organismos em reações anaeróbias ou se há limitação pelo número de anéis presentes nas estruturas moleculares. Ainda não há clareza em relação a esta questão.

Segundo Acton e Backer (1992), os micro-organismos ao metabolizarem fontes alternativas que não o carbono, liberam hidretos que atuam como redutores, ou seja, aceptores de elétrons na reação de degradação. Desta forma a processo de degradação do poluente se inicia incitado pela presença de fontes alternativas de carbono iniciais. Estas fontes devem apresentar maior facilidade de quebra molecular para fornecimento de energia em comparação com os poluentes presentes (ACTON & BACKER, 1992).

Este detalhe aparece como mais um entrave para os processos anaeróbios de degradação serem utilizados: que tipo de fonte alternativa de carbono deve ser utilizada. Acton e Backer (1992) comentam que fontes como metanol, proteínas do leite, melão e ácido láctico podem ser utilizadas, mas são necessários estudos mais profundos para a determinação da melhor fonte alternativa de carbono para estes processos.

Por fim, a metodologia anaeróbia de tratamento ainda deve levar em consideração a formação de metano e gás carbônico ao final da etapa de biodegradação por um processo denominado metanogênese. Este processo é realizado por bactérias do tipo *Archaeobacterias*. A geração de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nestes processos pode alterar o potencial redox do meio e consequentemente inibir a continuidade da reação química de degradação-00=, além do inconveniente de produzir gases de efeito estufa (NAKAWA & ANDREIA, 2006).

Independentemente do meio reacional, os n-alcenos (constituintes da fração diesel) são pouco reativos frente a agente oxidantes. Segundo Guerreiro (1998) e Solomons (2001), esta baixa reatividade se dá pela ausência de orbitais vazios de baixa energia nos carbonos dos alcanos lineares. Outro fato que justifica esta baixa reatividade é a força da ligação C-H (377-460 KJ/mol) e sua baixa polaridade (pKa entre 45 e 60) que dificulta o ataque das principais substâncias reagentes (BERG et al., 2008). Segundo Berg et al., (2008) e Guerreiro (1998) para que esta ligação química possa ser ativada o reagente deve possuir algumas propriedades relacionadas à teoria do orbital molecular, tais como ser capaz de doar densidade eletrônica a orbital  $\sigma$  antiligante (LUMO), retirar densidade eletrônica da mesma ligação  $\sigma$  (HOMO) e realizar estes dois tipos de reação ao mesmo tempo, o que tem se mostrado pouco provável energeticamente em reações com n-alcenos. Desta forma, os autores citados comentam que devido a estes aspectos comentados é que as reações com hidrocarbonetos exigem alta energia de ativação para que possam ocorrer.

A degradação de compostos aromáticos é mais suscetível do que a dos n-alcenos em função da aromaticidade do anel benzênico (SOLOMONS, 2001). Desta forma, os HPA podem sofrer ataques diferenciados e promover a formação de diferentes produtos de degradação menos tóxicos que os anteriores. Os HPA sofrem ataque da luz (processos de foto-oxidação), oxidação química e biodegradação dentre outros métodos físicos de remoção, tais como volatilização e sedimentação (BARRET et al., 2010; RODRIGUES et al., 2013; YU et al., 2005).

A degradação de alguns HPA é bem conhecida na literatura. Em verdade, a rota de degradação é bem conhecida para os HPA mais simples tais como: naftaleno, fenantreno, antraceno e acenafteno, porém pouco se sabe sobre os HPA mais complexos (YU et al., 2005; CERNIGLIA, 1992; EIBES et al., 2006; LI et al., 2008). Estas rotas sugerem mecanismos aeróbios para catálises enzimáticas, independentemente do micro-organismo ser fungo ou bactéria e tem por objetivo a produção de metabólitos polares e solúveis.

## 1.6 A catálise química e enzimática, quebras químicas moleculares e os processos de remediação de solos

As reações com n-alcenos não são energeticamente favoráveis, conforme anteriormente comentado. Desta forma, alguns processos catalíticos têm sido desenvolvidos com a finalidade de ativar a ligação C-H, procedimento comum em unidades de craqueamento catalítico de derivados de petróleo, porém com alto gasto energético, conforme comentam Szklo (2012) e Indio (2011). A questão cinética é colocada por alguns autores como Solomons (2001) como um entrave para as reações orgânicas em geral. A maioria delas apresenta cinética lenta, principalmente as que envolvem alcenos ou derivados destes. De acordo com a referência citada, a presença de catalisadores pode facilitar o processo, porém nem sempre estes catalisadores estão disponíveis. Embora a composição do solo geralmente apresente metais dispersos, nem sempre estes metais estarão presentes sob a melhor forma para atuar como catalisadores e nem em concentrações suficientes. A possibilidade das reações de quebras moleculares devem ser vistas com cautela em função da necessidade de energia de ativação necessária para que o sistema vença a barreira de ativação.

Como exemplo, pode-se discutir as condições físicas e químicas para a ocorrência dos diversos tipos de catálise possíveis. Para reações de quebras de hidrocarbonetos ou quebra de aromáticos policíclicos são comumente usados catalisadores heterogêneos que se baseiam em multicomponentes que apresentam um componente ativo zeolítico, uma matriz inerte (argila) e um sistema colante (DIAS et al., 2012 e BEMVINDO et al., 2005). Outros autores tais como Szklo (2012), Gauto (2011), Fahim et al. (2011) e Indio (2011) dizem que os catalisadores são baseados na utilização de suporte, onde efetivamente a reação química irá ocorrer e dentre os suportes para catalisadores mais utilizados estão os alumino-silicatos, zeólitas, superfícies metálicas contínuas e óxidos de alumínio e silício. A questão energética é comum para os autores citados: as temperaturas deverão ser altas para que as reações se iniciem (vencimento da barreira de ativação para as reações orgânicas).

Segundo Szklo (2012), o craqueamento catalítico que ocorre em refinarias e utiliza diversos catalisadores suportados em  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  necessita que outros metais estejam presentes tais como ferro e níquel, porém em concentrações baixas para que não haja envenenamento do catalisador. Benvindo et al., (2005) descrevem que catalisadores de craqueamento necessitam de alta energia de ativação para o início das reações de craqueamento. Em sistemas de leito fluidizado, a temperatura do fluido a reagir deve estar

entre 260 e 420°C, temperatura que auxiliará o sistema a vencer a barreira energética de ativação (BEMVINDO et al., 2005). Estas características diminuem a possibilidade de quebras moleculares ocorrerem em sistemas onde a temperatura do sistema reacional não é alta. Outro detalhe já comentado que contribui para esta afirmação é a pequena solubilidade dos componentes do óleo diesel (HPA) em água, porém as reações biológicas de degradação não requerem altas temperaturas por seguirem mecanismos diferenciados e que serão discutidos mais adiante, contrariando os sistemas químicos reacionais convencionais.

As reações biológicas dependem de enzimas que atuam como catalisadores estabilizando o sítio ativo do meio reacional, fato que reduz a energia necessária para que a reação se processe (BERG et al., 2008). Segundo Faber (2011) as enzimas são classificadas em seis classes de acordo com as reações que catalisam:

- Oxidoreduases: catalisam as reações de oxido-redução que implicam oxigenação, como as  $C-H \rightarrow C-OH$ , e todas as eliminações e adições de átomos de H equivalentes,  $CH(OH) \rightarrow C=O$  e  $CH \rightarrow C=C$ .
- Transferases: intervém na transferência de diversos grupos, como aldeído, cetona, acila, açúcar, fosforil ou metil.
- Hidrolases: a extensão de grupos hidrolisáveis é muito grande, e inclusive ésteres, amidas, peptídeos e outras funções que contém grupos C-N, anidridos, glicosídeos e muitos outros.
- Liasas: catalisam as reações de adição e formação de duplas ligações, tais como:  $C=C$ ,  $C=O$  e  $C=N$  e reações reversas.
- Isomerasas: catalisam diversos tipos de isomerizações, incluindo racemização.
- Ligases: enzimas denominadas frequentemente sintetases, que produzem a formação C-O, C-S e C-N.

Para o universo de substâncias presentes em derivados de petróleo, sobretudo a fração diesel as enzimas mais importantes para os processos catalíticos são as oxireduases, liasas e ligases sendo esta última responsável pela formação de compostos indesejáveis no combustível.

Conceitualmente, os catalisadores atuam na redução da energia de ativação de dada reação química, porém como nas reações biológicas ocorre redução da energia do sítio ativo reacional, o conceito de vencimento da barreira de ativação é mantido. A Figura 15 mostra a diferença de energia em sistemas onde as enzimas são utilizadas como catalisadores e outras

em que ela não atua e os metais apresentam papel importante nesta etapa. Podem atuar como cofatores, ou seja, aqueles que participam da reação como substratos ou apenas ativadores da reação biológica (BERG et al., 2008). Desta maneira, a presença de metais no solo pode atuar como ativador de enzimas em sistemas biológicos de tratamento e este seria o real motivo das reações de degradação observadas em sistemas biológicos de tratamento apresentar temperatura baixa. De acordo com Berg (2008) os principais ativadores enzimáticos são os íons ferro, cálcio, magnésio, zinco e potássio estes ativadores apresentam rotas diferenciadas de ativação.

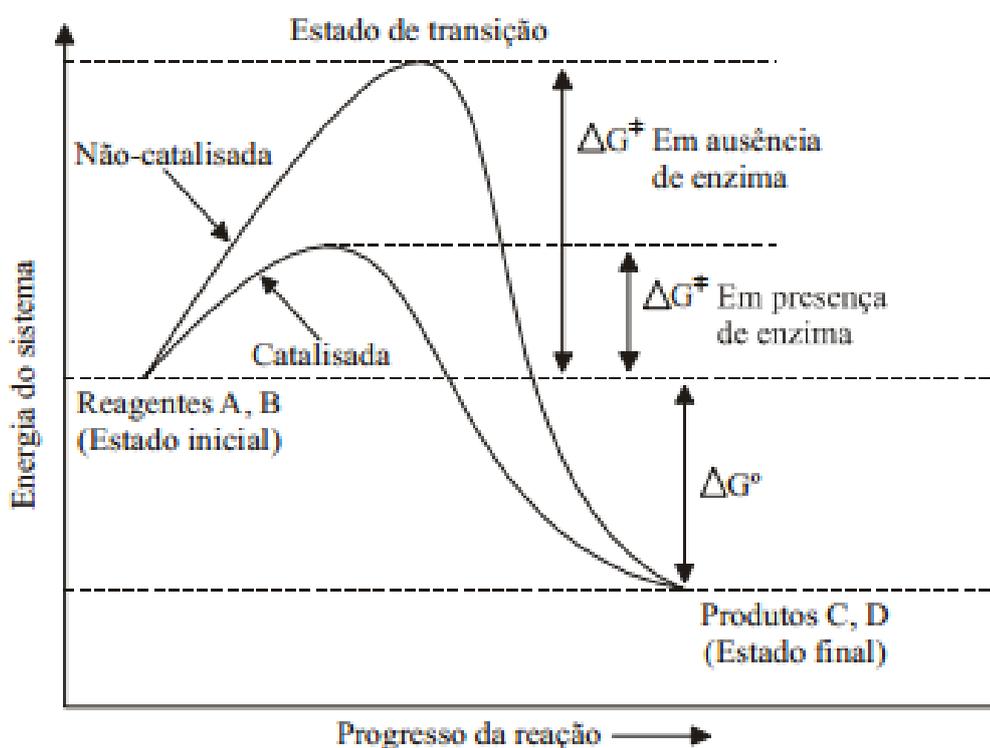


Figura 15 - Energia de ativação na ausência e presença de enzimas. (BERG et al., 2008)

As reações orgânicas descritas por Solomons (2006) e Gamnara (2012) são reações redox onde os metais presentes atuarão como receptores de elétrons. Desta forma, os ativadores enzimáticos atuam como participantes efetivos do sistema redox: para reações em presença de oxigênio este seria o agente oxidante capaz de provocar a oxidação do carbono e ao mesmo tempo haveria a presença de metais, espécies a serem reduzidas para a continuidade do sistema reacional.

### 1.7 Pesquisas já desenvolvidas na área de solos contaminados por petróleo e derivados

A biorremediação tem sido utilizada como processo para tratamento de solos contaminados com petróleo e derivados e responsável por esta vasta utilização é a capacidade alta da remoção de contaminantes que este método apresenta. Segundo estudo de Jacques (2007) e Andrade (2010) a biorremediação é um métodos eficaz, porém a baixa redução dos contaminantes existentes, após o processo ter sido efetuado, pode ser resultado da baixa concentração de micro-organismos degradadores, não sendo este o parâmetro determinante para reduzir a eficácia do processo biológico.

Outros autores tais como Aguiar (2002), Santos (2007), Alef (1995), Alexander (1999), Banerji (1995), Bernoth (2000), Brinkmann (1998) e Woo (1999) também apresentam em seus trabalhos a eficácia dos métodos biológicos, sempre levando em consideração os aspectos mais importantes do controle de processo: tipo e quantidade de nutriente utilizado, concentração de oxigênio, tipo de micro-organismo e contaminantes presentes. Estes autores descreveram seus trabalhos em função da degradação de derivados de petróleo ou basicamente HPA como agentes de contaminação.

Estudos baseados na fitorremediação desenvolvidos por Aguiar (2006) e por Souza (2009), mostram o potencial de algumas plantas no processo de remoção contaminantes de solos diversos e diferentes mecanismos de remoção destes contaminantes. As primeiras referem-se a contaminação por petróleo e a última a solos contaminados por óleo lubrificante. Embora o poluente seja diferenciado, a fitorremediação mostrou-se efetiva em ambos os casos, porém as remoções apresentaram valores diferenciados: para a remoção do contaminante petróleo houve maior taxa de remoção para HPA com 5 e 6 anéis aromáticos e menor remoção para contaminante com 1 ou 2 anéis (Aguiar, 2006 e 2012). O fator tempo também atuou como item diferenciador e proporcionou aos tratamentos mais longos, taxas de remoção maiores até para contaminantes de cadeia de baixa massa molecular. Para o estudo realizado por Souza (2009), os estudos deram ênfase à quantificação de metais remanescentes no óleo, pois segundo Dominguez-Rosado et al. (2004), a presença destes em óleo lubrificantes depende do tempo de uso do óleo nos motores (e conseqüentemente a poluição causada por vazamentos ou despejos será proporcionalmente igual). Souza (2006) discute a influência de algumas plantas no processo de fitorremediação, percebe a influência destes tipos no processo, porém conclui que outros fatores são igualmente importantes tais como o tempo, o tipo de solo, tipo de contaminante e as condições físicas de tratamento.

No tocante à biorremediação, embora as últimas pesquisas têm avançado em direções distintas, o objetivo continuou sendo a eficiência dos processos. Martino et al., (2012) propuseram em seu trabalho melhores condições químicas e biológicas para biodegradação de hidrocarbonetos, principalmente os compostos BTEX por pseudomonas. Em função da dificuldade de biodegradação relatada por Díaz (2004), a melhora nas condições faz-se necessária.

Bennet et al., (1996) pesquisaram em seu trabalho a função específica de fungos em processos de biorremediação. Foi verificado neste trabalho que a fase termofílica para os fungos é levemente superior ao observado pelas bactérias, fato que mostra que o uso de bactérias como microorganismos degradadores faz-se mais interessantes por redução no gasto energético ou redução da dependência dos catalisadores enzimáticos utilizados (BENNET et al., 1996).

Zechendorf (1996) discute em seu trabalho como a biotecnologia pode auxiliar a resolver problemas de processos que diminuem a sustentabilidade dos tratamentos de remoção de poluentes. As condições físico-químicas foram discutidas como aspectos coadjuvantes e a natureza do microorganismo ou a modificação deste teve papel principal. Zechendorf (1996) a a eficiência dos processos de remediação poderiam ser aumentadas se os produtos de degradação fossem solúveis em água ou seja, fossem mais pesados do que os gases formados e menos poluentes que os líquidos residuais, já que a natureza destes produtos de degradação são sumariamente apolares (DÍAZ, 2004).

Outra questão abordada por Zechendorf (1996) é a de que as questões ambientais (notadamente relacionadas aos processos de tratamento) sofrem influência de fatores econômicos que fazem com que as pesquisas e os próprios tratamentos não sejam realizados adequadamente, fato que contribui para a redução da sustentabilidade dos processos.

Autores como Johnson et al., (2013), Trejada et al., (2013), Zoubolis e Moussas (2011) e Boopath (2000) também comentam sobre a remoção de contaminantes, porém referem-se ao controle da aeração, alimentação dadas aos microorganismos envolvidos, melhor escolha do consórcio de microorganismos, entre outros. A pesquisa bibliográfica não mostrou nenhum estudo relacionado à qualificação e quantificação de compostos gasosos formados durante o processo de tratamento biológico.

Embora Díaz (2004) tenha descrito rotas anaeróbias e aeróbias de tratamento com o detalhamento da formação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, os pesquisadores em tratamento de resíduos que utilizam os processos biológicos ignoram esta característica do processo e realizam apenas a

comparação entre o teor de poluentes no solo antes e após o tratamento. Dentre as possibilidades de compostos formados estão os dois descritos na frase anterior como os mais importantes gases de efeito estufa (GEE), poluentes e altamente agressivos no tocante à variação da temperatura média do planeta.

A falta de legislação mundial de medição de compostos gasosos formados em processos de tratamento surge como critério determinante para o avanço das pesquisas em biorremediação, porém nenhuma pesquisa em relação às possíveis emissões.

### 1.8 Tratamento estatístico dos dados

A função descritiva da estatística consiste em sumarizar os dados coletados, ordená-los para melhor interpretação dos resultados conforme o tipo de variável (SIEGEL, 1981; SPIEGEL, 1977). Segundo Montgomery e Runger (2012), o tratamento estatístico mais profundo requer maiores números de repetição de experimentos totalizando uma população de medidas capazes de permitir a elucidação das inter-relações entre diversas variáveis. Ao estudo estatístico desta espécie dá-se o nome de estudo e multivariado. Nesta pesquisa, como o número de repetições não alcançou o patamar exigidos por Montgomery e Runger (2012) para o desenvolvimento de metodologia multivariada, fez-se o estudo descritivo pela restrição aqui apresentada (número de amostras).

A análise descritiva foi consubstanciada na análise de medidas de tendência central – média e mediana, para determinação do erro e precisão das medidas realizadas. Segundo Siegel (1981), a prova da mediana e média constitui um processo para comprovar se dois grupos independentes diferem de tendências centrais. Siegel comenta também que a prova da mediana dá informações sobre a probabilidade de dois grupos independentes (não necessariamente do mesmo tamanho) virem de populações com a mesma mediana. Este dado atua como medida do quão variável está o resultado medido em relação ao valor central esperado (média).

Como complemento ao teste da mediana, é realizado o cálculo do desvio padrão que mede a estimativa da dispersão em torno do valor médio. Valores pequenos de desvio padrão sugerem pequenas variações em torno da média e, junto com o teste da mediana pode garantir maior confiabilidade nas medidas efetuadas (SPIEGEL, 1977). O coeficiente de variação ou de variabilidade (CV) junto com os valores de desvio padrão, média e mediana torna-se medida importante na estatística descritiva.

Segundo Spiegel (1977) a teoria das hipóteses explica que existem dois tipos de erros: erros do tipo I e erros do tipo II. O primeiro existe quando uma hipótese é rejeitada quando ela deveria ser aceita. O segundo ocorre quando é aceita a hipótese quando deveria ser rejeitada. Segundo a referência pesquisada em ambos os casos ocorre erro de julgamento. A validade dos testes exigem que eles sejam delineados de modos a minimizar os erros de julgamento ou decisão. Como o único meio de reduzir os erros possíveis ocorre com o aumento do número de amostras (e isto nem sempre isto é possível), o delineamento dos testes e testes de envolvimento com a distribuição normal podem atuar como balizadores para minimizar os erros.

Desta forma, a probabilidade acumulada da curva normal padrão ou posicionamento do percentil da normal atua na medição de erro e a relação entre o CV e a variação da posição do percentil contribui para análise estatística descritiva dos dados. É importante que não haja variação brusca de probabilidade na curva normal, fato que será confirmado pelo alto valor de CV (SPIEGEL, 1977). A utilização da probabilidade da curva normal padrão permite o cálculo do valor padronizado da medida que representa o número de desvios-padrão pelo qual um valor  $x$  dista da média (para mais ou para menos). É calculado através da fórmula:  $z = (x - \mu)/\sigma$ , onde  $x$  é o valor que se deseja padronizar,  $\mu$  é a média e  $\sigma$  o desvio padrão. Estatisticamente é melhor a comparação de valores padronizados do que a comparação de valores medidos (SPIEGEL, 1977).

A estatística descritiva permite a verificação da correlação entre duas medidas efetuadas. Siegel (1981) comenta em sua obra sobre a importância da construção das matrizes de correlação para verificação das dependências entre as variáveis observadas. A matriz de correlação de Pearson foi efetuada para verificar a relação de dependência entre a emissão de dos três gases de efeito estufa estudados nesta tese. Neste estudo de correlação são possíveis avaliar a força da correlação e se esta é positiva ou negativa. Correlações fortemente positivas indicam que os valores das duas medidas testadas terão variação diretamente dependentes. Correlações fortemente negativas indicarão que as variações são inversamente dependentes e fracas correlações positivas ou negativas indicarão que as duas medidas terão suas variações independentes (positiva para crescimento independente e negativa pra crescimento de uma e decréscimo da outra). Segundo Spiegel (1977) e Siegel (1981) é calculada através da fórmula:  $\rho = \text{cov}(x,y)/[\text{var}(x).\text{var}(y)]^{0,5}$ , onde  $x$  e  $y$  são as variáveis que se quer determinar a correlação ( $\rho$ ).

A ordenação de dados (hierarquização) é outro método utilizado pela estatística descritiva onde é possível ser determinado o valor mais importante (de maior ordem) em dado experimento e posteriormente utilizado para a construção das matrizes de correlação ordinal de Spearman. A ordenação de valores encontrados serve como parâmetro para diferenciar processos que se mostram diferentes pelas ordens apresentadas para um mesmo dado em tratamentos experimentais distintos. É calculada através da fórmula  $\rho = 1 - (6 \sum d_i^2) / (n^3 - n)$ , onde  $d_i$  = diferença entre cada posto e  $n$  = número de pares. A correlação ordinal de Spearman foi calculada para verificação da associação entre os resultados de hidrocarbonetos remanescentes no solo após tratamento. É um método menos sensível que o a correção de Pearson para valores muito distantes do esperado, porém é de suma importância, pois liga a correlação ordinal com as relações de dependência entre os valores estudados (SPIEGEL, 1977).

Para finalização do estudo estatístico descritivo foi efetuado o estudo da propriedade circular dos dados obtidos após o experimento ter sido realizado. Desta forma o estudo de elos circulares ou índices circulares que refletem a propriedade circular de determinado dado faz-se importante para a correta relação entre o valor teórico e o valor experimental (FARIA E LAURENCELL, 2005). A relação entre a concentração de hidrocarboneto residual e o teor de contaminantes no início do experimento pode revelar o comportamento ou perfil de degradação de cada experimento. Os índices ou elos circulares mostram efetivamente como ocorreu a variação das respostas experimentais e as compara com as variações teóricas, descrevendo o comportamento real do experimento. Faria e Laurencell (2005) comentam em seu texto que a avaliação dos índices circulares aprofunda o detalhamento do perfil apresentado por cada experimento. É calculado pela equação:  $IC(\%) = (x - x_{\text{anterior}}) * 100$ , onde o  $x_{\text{anterior}}$  deve se entendido como a medida anterior àquela que se quer determinar o IC e  $x$  a medida atual de terminação do IC. Este estudo é simples e nesta tese foi utilizado para verificar se o aumento da concentração de contaminante provocou o aumento nas emissões na mesma proporção.

As determinações de IC, coeficiente de variabilidade (CV), e as correlações de Pearson e Spearman fazem o fechamento do estudo descritivo dos dados desta tese.

### 1.9 Breve comentário sobre a legislação ambiental brasileira e a poluição do solo

A atividade petrolífera apresenta pormenores relacionados à poluição anteriormente já comentados. Desta forma, desde os anos 70 o conceito de sustentabilidade vem sendo explorado em conferências, congressos e encontros do mundo acadêmico e empresarial mundial. As relações entre o setor produtivo e a poluição versus sustentabilidade fazem parte do estudo do meio ambiente que esta perspectiva é notoriamente transdisciplinar (OLIVEIRA e SOUTO, 2011).

A política ambiental brasileira sofreu várias interferências até o momento atual vivido pelo país. Segundo Avanzi et al. (2009) a interdependência entre a preservação de água e solo é item primordial na preservação da vida, porém o aumento do número de áreas degradadas pelo aumento das atividades antrópicas decorrentes do crescimento econômico, continua atuando com efeito contrário: preservação cada vez menor da vida. Segundo Ferreira (1998), ainda há muito a ser feito para a condução de políticas sustentáveis no Brasil.

A evolução econômica do Brasil ao longo do século XX foi descrita por Souza (2005) como controversa em seu início. Enquanto governos no mundo inteiro buscavam melhores formas de produzir e, ao mesmo tempo reduzir os impactos ambientais relacionados, o governo brasileiro defendia na Conferência de Estocolmo a posição de que o país não poderia abrir mão de seu desenvolvimento em função de questões ambientais mal definidas (SOUZA, 2005). Nesta questão, a partir da mesma conferência foi criada a Secretaria de Meio Ambiente (SEMA), não pelo interesse na criação de políticas públicas de meio ambiente e sim pelo crescente número de denúncias de poluição ambiental causada por atividades industriais no Brasil (SOUZA, 2005).

O aspecto do foco meramente administrativo e não técnico pode ser verificado em vários órgãos ambientais criados na segunda parte do século XX. No Rio de Janeiro, por exemplo, a FEEMA é criada e tem seu papel meramente administrativo, em detrimento do perfil técnico colocado pelo governo da época (CARVALHO, 1987).

Segundo Souza (2005), com o avanço tecnológico no final da década de 80, as políticas relacionadas à preservação ambiental mudaram de foco: a partir deste momento passariam a ter como tema central a sobrevivência da espécie humana. Ao final desta década, surge o programa das Nações Unidas para o meio ambiente (PNUMA) que culmina na Conferência Rio-92, onde várias questões ambientais mundiais foram discutidas. As questões ambientais relacionadas à política pública de meio ambiente foi evoluindo no Brasil, porém

houve retrocesso quando verifica-se que o CONAMA deixa de ser órgão de fiscalização e passa a ser apenas um órgão que reunia um conjunto de resoluções relacionadas à preservação ambiental. Ainda neste mesmo período, foram observadas reorganização de várias instituições ambientais brasileiras e algumas questões podem ser destacadas:

- Divisão das responsabilidades entre governo e união com o objetivo de conservação ambiental e controle da poluição do meio ambiente;
- Autonomia das instituições governamentais em relação aos outros órgãos federais;
- O poder das instituições ambientais federais para afetar as políticas e comportamento das outras instituições estaduais.

Estas modificações foram mais intensas ao longo da década de 90. É realizada a convenção do clima no início da década, marco para a criação de metas a serem atingidas nos próximos anos. Souza (2005) comenta que a partir da Rio – 92, a problemática das emissões de CO<sub>2</sub> tiveram maior destaque e, obviamente, as empresas de petróleo foram largamente afetadas, já que o objetivo da produção deste ramo empresarial é de natureza fóssil e consequentemente, altamente poluidor.

Neste ponto, a política ambiental brasileira começa aparecer de forma mais ativa. É criado o Ministério do Meio Ambiente e dimensões da sustentabilidade começam a figurar nos discursos de empresários e políticos, conforme cita Oliveira et al. (2012) em seu artigo. A sustentabilidade começa a aparecer com mais detalhamento e as dimensões sociais, econômicas, ecológicas, espacial e cultural passam a fazer parte das discussões relativas ao meio ambiente e a preservação ambiental.

As principais questões relacionadas à política ambiental no final da década de 90, ocorrem de forma contraditória (no governo Fernando Henrique) em relação à implementação de políticas ambientais (VIOLA, 1998) e ao desenvolvimento econômico. Sem preocupações ambientais claras e a desvinculação da atuação dos ministérios dos princípios da sustentabilidade o Brasil preteia a participação da elaboração da Agenda 21 (VIOLA, 1998).

O início do século XXI apresenta algumas questões relacionadas à política ambiental mais expressivas do que a década anterior. Leis federais como a 9985/2000, de implantação das unidades de conservação e a lei 9966/2000 de prevenção e controle da poluição em águas, mostra o novo rumo da questão ambiental no Brasil. O início da segunda década do novo século foi marcada pela realização da Conferência Rio+20, onde as questões discutidas colocadas na Rio-92 foram novamente discutidas.

A problemática da poluição descrita por Francisco e França (2007) embora seja de cunho amplo, quando se refere ao setor produtivo de petróleo tem a discussão direcionada à poluição do solo e águas, e em relação ao setor de consumo de derivados de petróleo a discussão se concentra na poluição do ar. Nesta questão, os estudos sobre os impactos ambientais do setor de refino de petróleo descrito por Mariano (2005) e de processamento de gás descrito por Vaz et al. (2008), passam a ter maior importância na comunidade acadêmica, política e industrial.

Estes estudos se fazem necessários para que as diretrizes de controle ambiental que constam nas resoluções CONAMA sejam atendidas. Estas resoluções (resolução 357/2005 para águas, 3/1990 para a qualidade do ar e 420/2009 para a qualidade do solo) determinam os parâmetros ambientais no âmbito do território brasileiro. Em relação aos parâmetros internacionais são levados em consideração os parâmetros descritos pela USEPA para controle do ar, água e solo e programas de incentivo do governo americano em relação às questões ambientais (USEPA, 2012; 2011a e 2011b).

Neste assunto, a biorremediação, conforme tem sido utilizada mundialmente para tratamento de solos contaminados por poluentes diversos e, desta maneira, também em solos contaminados por derramamento de petróleo e derivados. Da mesma forma que a política relacionada ao meio ambiente evoluiu no Brasil, deve-se aprimorar as discussões sobre a eficácia de tratamentos utilizados para a remediação de áreas contaminadas. Neste aspecto, faz-se necessária melhor discussão sobre a eficácia do tratamento levando-se em conta as possíveis emissões de GEE provenientes destes tratamentos.

## 2 Metodologia

A metodologia consistiu na coleta do solo, caracterização, montagem dos reatores para experimento preliminar com petróleo, experimento anaeróbio com contaminante diesel B5, experimento aeróbio com contaminante diesel B5, análises químicas e por fim tratamento estatístico dos dados.

A escolha do solo da região do COMPERJ foi o item de partida para o estudo das emissões para avaliar como este tipo de solo se comportaria frente aos tratamentos de remediação usualmente aplicados considerando diesel como contaminante. Após a caracterização físico química do solo foram avaliados quatro tipos de cenários: hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) para o experimento preliminar com agente contaminante petróleo, COV e GEE originados pelo tratamento de biorremediação anaeróbio e aeróbio, moléculas estas que anteriormente não estavam presentes na fração diesel estudada nem no solo. No tocante aos COV, foram analisados os hidrocarbonetos leves que apresentam até 12 carbonos por molécula. Em relação aos GEE foram analisadas as emissões de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O e discutida a origem destes gases. Por fim, a análise do solo pós-tratamento, onde foram pesquisados os compostos com número de átomos de carbono acima de 12 que não estavam presentes na fração contaminante. A etapa de coleta e caracterização do solo foi desenvolvida na EMBRAPA Solos. Todas as demais etapas foram desenvolvidas nos laboratórios da Faculdade de Tecnologia do Campus Regional de Resende da UERJ. A Figura 16 mostra o fluxo metodológico utilizado.

A escolha para o contaminante utilizado foi baseada na projeção dos produtos a serem transportados na região do COMPERJ. Segundo dados do Governo do Estado do Rio de Janeiro e da PETROBRAS, o volume estimado de produção de derivados no COMPERJ no tocante à gasolina e óleo diesel é de 44 mil barris por dia (bpd) de gasolina e 37 mil bpd de diesel, provenientes do processamento de 450 mil bpd (COMPERJ). Como o diesel de petróleo não é mais comercializado puro desde 2008 e conseqüentemente o transporte do mesmo já prevê a participação do biodiesel em sua composição, efetuou-se os testes com a mistura diesel:biodiesel comercializada atualmente e regulamentada pela ANP na concentração de 5% v/v de biodiesel adicional (Lei federal 11097 de 13 de janeiro de 2005).

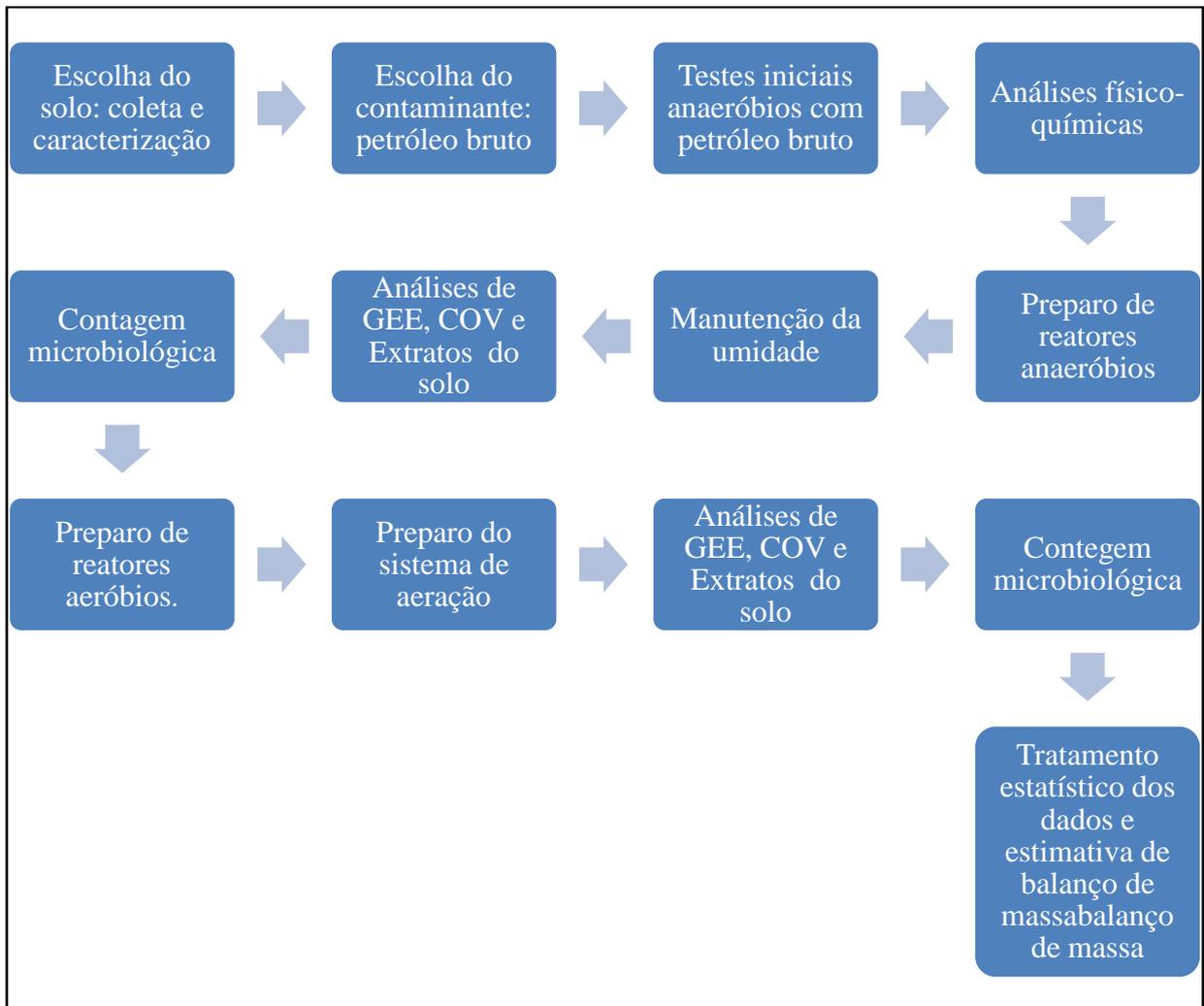


Figura 16 – Fluxo metodológico

O principal item de controle de um sistema contaminado por derivados meio-pesados de petróleo (neste caso, a fração diesel) é o controle de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e em menor escala o controle de HTP. Para solo contaminado com petróleo bruto ou frações mais pesadas que o diesel, o controle de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) é suficiente. Estes poluentes podem ter origem petrogênica, pirogênica ou biogênica (WIDDEL e RABBUS, 2001; FOGHT, 2008; SEO et al., 2009) e sua toxicidade é amplamente comprovada em vários estudos internacionais e mesmo no âmbito da sociedade brasileira (SEO et al., 2009; COULON, 2006).

O COMPERJ, após o início de sua produção, será responsável pelo refino de óleo e processamento de gases, purificação e distribuição de derivados para setores da indústria petroquímica, venda de combustíveis líquidos e gasosos, entre outros. Ainda dentro desta

cadeia, indústrias misturadoras de combustíveis e transportadoras de derivados também farão parte do complexo. Em função da natureza do complexo, o derramamento de petróleo e derivados deve ser considerado e por este motivo a escolha inicial do petróleo como agente contaminante e posteriormente o óleo diesel B5. O primeiro dará informações importantes sobre o processo de remediação de contaminante pesado e o segundo as informações referentes às emissões de solos tratados com diesel B5, comercializado na época do início da pesquisa.

A EMBRAPA solos forneceu o solo para os experimentos que serão descritos nesta tese, bem como as análises físico-químicas do solo e determinação parâmetros granulométricos do solo. Também foi responsável pela classificação do solo em estudo.

## 2.1 Determinação da capacidade de campo de solos

A capacidade de campo é definida como o volume máximo que um determinado solo drenado pode armazenar sem evo-transpiração, ou seja, a forma pela qual a água da superfície terrestre passa para a atmosfera no estado de vapor (BERNARDO, 1995). Reichardt e Souza (1996) definem a capacidade de campo como a condição de movimento da água livre em solo, por ação da gravidade em sentido vertical. Desta maneira, assume-se que não há variação de velocidade com o tempo nesta medida de movimento da água no solo (CARVALHO, 1996). Algumas pesquisas mostraram que a umidade do solo não está em equilíbrio e que o movimento da água pode continuar por vários dias ou meses (HILLEL, 1980; REICHARDT, 1988). Desta forma a determinação da capacidade de campo do solo é de suma importância para verificar a eficiência de tratamentos por biorremediação pois, segundo Gaylarde (2005), a água presente pode atuar como absorvente de alguns poluentes durante o processo de biorremediação, diluindo-se para níveis inferiores aos exigidos para ativação do processo.

A capacidade de campo pode sofrer influência de alguns fatores, tais como textura e estrutura do solo, teor de matéria orgânica, sequência dos horizontes e gradientes texturais destes horizontes (OLIVEIRA e QUEIROZ, 1975; POULOVASSILIS, 1983; BOÉDT e VERHEYE, 1985)

Existem duas formas principais de determinação da capacidade campo de um solo: uma delas chamada indireta, leva em consideração as características físicas do solo, tais como presença de argilas, siltes e a concentração de carbono orgânico. Embora apresente alguns benefícios, como a ausência da perda por fluxos laterais, o método ainda é amplamente

pesquisado pela dificuldade de execução. A outra forma é chamada determinação *in situ* descrito pela EMBRAPA (1979), onde é feita aplicação de lâmina d'água até a saturação da profundidade do perfil desejado num tabuleiro com área de 1 m<sup>2</sup>. Neste método existe a necessidade de se calcular a perda por fluxos laterais à aplicação da lâmina. Segundo Hillel (1980) esta perda pode ser minimizada pelo aumento das dimensões do tabuleiro onde o teste é realizado.

A metodologia adotada para determinação da capacidade de campo do solo em estudo foi o método desenvolvido pela EMBRAPA (1979), porém revisado em 1997 já em sua segunda edição (EMBRAPA, 1997). O procedimento para a determinação da capacidade de campo do solo em estudo segue as seguintes etapas:

- Pesar 1000 g de solo e adicionar esta massa em proveta de 1000 mL;
- Anotar a altura atingida na proveta pela massa de solo;
- Calcular o valor de 20% desta massa e anotar ( $m_1$ );
- Adicionar água na proveta até a altura de 80% (em altura) da massa presente na proveta;
- Cobrir a proveta para evitar perda por evaporação;
- Após 4 dias, retirar 20% do solo (em altura), medir a massa e anotar ( $m_2$ );
- Calcular a capacidade de campo (%) pela seguinte equação:  $[(m_2 - m_1) / m_2] \times 100$ .

## 2.2 Preparo do teste preliminar de biorremediação de solo contaminado com petróleo

O teste preliminar foi realizado no primeiro semestre de 2010, mais precisamente entre os meses de março e maio e foi realizado para avaliar como o solo da região do COMPERJ se comportaria em relação ao derramamento de petróleo bruto. Nesta etapa foram preparados reatores anaeróbios para verificação da atenuação natural. Os gases formados foram recolhidos em cartuchos adsorventes de carvão ativo e analisados por cromatografia de fase gasosa.

A partir deste teste preliminar foram feitas adequações nos reatores: aumento da massa utilizada, aumento no volume interno do reator, monitoramento da temperatura dos reatores ao longo do processo e adequação da bioestimulação utilizada. Nesta etapa foram coletados os gases de efeito estufa no tratamento anaeróbio.

Ao final foram montados reatores aeróbios para verificação do comportamento dos micro-organismos e posterior comparação dos gases emitidos com os do processo anaeróbio, para solo contaminado com Diesel B5.

Os tratamentos anaeróbios e aeróbios foram realizados sob as condições abióticas, atenuação natural e bioestímulo.

Os testes preliminares tiveram como objetivo verificar o comportamento do solo e as perdas por volatilização (sem a necessidade de quantificação) durante o período de tratamento. Para efeito de avaliação da volatilização em condições desfavoráveis ao processo, o teste foi realizado com o solo *in natura*, esterilizado e sem adição de nutrientes. A escolha por se utilizar petróleo bruto confirma a escolha por condições atípicas, pois a tendência à volatilização de compostos leves no petróleo é menor (SOLOMONS, 1996). Os reatores utilizados nesta etapa tinham estrutura cúbica e volume interno de 250 mL, fabricados em polietileno. No topo do reator, foi realizado um furo de 1/4" onde foi acoplado um cartucho de carvão ativo (Supelco ORBO 42) com dois leitos (400/200mg), mostrado na Figura 17.



Figura 17 - Cartucho de carvão ativo.

Cada reator continha 150 g de solo fornecido pela EMBRAPA contaminado com as seguintes concentrações de óleo bruto: 0,5 %, 1,0 %, 2,0 %, 4,0 % e 6 % (m/m). A contaminação do solo foi conduzida em recipientes plásticos, aos quais foram adicionados 500 g de solo em triplicata e a massa de contaminante indicada na Tabela 2 (proporcionalmente) para alcançar a concentração desejada. A homogeneização foi realizada misturando-se manualmente o contaminante (óleo cru) ao solo.

Para a retenção dos COV gerados pelo tratamento foram utilizados os cartuchos de carvão ativo de leito duplo onde o processo de retenção dos COV se deu por adsorção. Inicialmente foram analisadas as amostras retiradas no leito de 400 mg de carvão, porém o leito de 200 mg foi armazenado em local refrigerado para re-análises, caso necessárias.

Nos reatores utilizados para a coleta de GEE foram utilizadas bolsas Tedlar com válvula de polipropileno, volume interno de 3 L que foram acopladas na saída dos cartuchos

de carvão ativo. Em relação às bolsas de Tedlar, estas foram acopladas na saída dos cartuchos de modo que os COV presentes ficassem retidos nos cartuchos de carvão e os demais gases (GEE e gases inertes) seriam armazenados nesta bolsa. Esta bolsa foi responsável pela acumulação de gases gerados a cada 30 dias de experimento. A Figura 18 mostra o exemplo de uma bolsa Tedlar.

Tabela 2 - Massa de contaminante adicionada no solo

Tipo de tratamento	Concentração contaminante	Massa de solo	Massa adicionada
AN_0,5	0,5 %	150 g	0,75 g
AN_1,0	1,0 %	150 g	1,50 g
AN_2,0	2,0 %	150 g	3,00 g
AN_4,0	4,0 %	150 g	6,00 g
<b>AN_6,0</b>	<b>6,0 %</b>	<b>150 g</b>	<b>9,00 g</b>



Figura 18 - Bolsa Tedlar utilizada para retenção de GEE. Fonte: Cel Scientific

### 2.3 Ajuste do solo

A esterilização do solo foi realizada em autoclave da marca Primatec, modelo vertical CS, a pressão de 1 atm por uma hora. Após esfriamento foi adicionada azida de sódio na concentração de 5% ao solo. Para o preparo dos reatores de atenuação natural e bioestimulados não foi realizada etapa de esterilização.

Aos reatores bioestimulados foram adicionados os nutrientes fósforo e nitrogênio na concentração indicada por Zhou (1995), Volpon (1997), Cunningham (2000), Liebeg (1999) e

Ausma et al., (2002), ou seja, relação 100:5:1 em relação à concentração de carbono orgânico presente no solo para incentivar o crescimento microbiano.

O acerto de pH foi realizado segundo metodologia descrita por Sarkar et al., (2005) e consiste na aplicação de  $\text{Ca(OH)}_2$  em quantidades definidas pela curva de neutralização para cada solo tratado (sem azida e auto clavagem, com azida e auto clavagem e com nutrientes). Foram colocados em bécheres de 50 mL, 20,0 +/- 0,1 g de solo. Foram utilizados 20,0 g de solo para cada ponto e a estes foram adicionados  $\text{Ca(OH)}_2$ , de marca MERCK grau P.A., segundo metodologia descrita na literatura citada. As massas de  $\text{Ca(OH)}_2$  para 1000,0 g de solo foram: ponto 1: 0,000g; ponto 2: 0,050 g; ponto 3: 0,300 g; ponto 4: 0,500 g; ponto 5: 1,500 ; ponto 6: 2,500 g; ponto 7: 5,000 g; ponto 8: 15,000 g. A estes bécheres foram adicionados 50,0 mL de água destilada e agitados por 1 hora em shaker Novatécnica, modelo NT 712. Após período de agitação, os bécheres foram postos em repouso por 1 hora e em seguida tiveram seus pH medidos em pHmetro marca Digimed, modelo DM 21, calibrados segundo método ABNT 9251:1986 de calibração de eletrodos para medição de pH de sistemas aquosos. Após, foram plotados gráficos pH x massa de  $\text{Ca(OH)}_2$  adicionados para que se calculasse a massa de base que deveria ser usada para neutralização do solo nos reatores experimentais, mostrados no apêndice A.

#### 2.4 Acompanhamento do experimento por medição de massa para método preliminar

As amostras foram preparadas com objetivo de verificar a perda natural por volatilização (atenuação natural). Estas foram contaminadas com petróleo bruto fornecido pela PETROBRAS do campo Marlin, o mesmo tipo de óleo que será processado no COMPERJ. As medições de massa foram realizadas para verificação da perda de voláteis ao longo do tempo de exposição do óleo ao solo. Os reatores foram pesados em balanças analíticas (Marca Gehaka AG200) até 0,1 mg e os valores encontrados foram comparados com os valores obtidos em tomada de amostra anterior. Foi avaliada a perda de massa durante o tempo de exposição das amostras de óleo ao solo em 30 e 90 dias de exposição do óleo ao solo. As amostras do experimento em 60 dias foram perdidas por problemas no refrigerador que armazenava os extratos e desta forma a verificação de perda de massa ficou sem correlação com a análise cromatográfica. Não foram realizadas curvas de calibração, uma vez que as áreas obtidas das amostras foram comparadas com o controle e deste modo calculadas as reduções percentuais totais e de cada hidrocarboneto individualmente, segundo a expressão:

$$\% \text{ de degradação} = [100 - (\text{Área} \times 100/\text{Área inicial})]$$

## 2.5 Extração do solo por Soxhlet

Os hidrocarbonetos das amostras de solo foram extraídos por um extrator Soxhlet de 250 mL. Foi colocado 10 g de solo envolto em papel de filtro, com 250 mL de ciclohexano da marca Tedia com 99,5% de pureza em balão de 500 mL. O aquecimento foi realizado com uma bateria de extração de 6 posições do tipo Sebelin.

Foi avaliado o tempo de extração com a retirada de uma amostra a cada uma hora de extração, com respectiva análise cromatográfica, chegando-se à conclusão de que 3 horas de extração foi tempo suficiente, ou aproximadamente 20 refluxos do extrator Soxhlet. Após a extração a solução foi analisada diretamente por cromatografia sem a concentração da amostra.

## 2.6 Análise cromatográfica para hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP)

A análise dos hidrocarbonetos totais (HTP) foi realizada em um cromatógrafo de fase gasosa marca Varian modelo 450 acoplado a um espectrômetro de massa Varian 220MS, modelo armadilha de íons, sob as seguintes condições: injetor a 320°C; fase móvel He 1,8 mL min<sup>-1</sup>; coluna VF5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; temperatura da coluna de 40°C por 4 min, seguido de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> até 300°C, estabilizando por 5 minutos; volume de injeção 1 µL sem divisão de amostra. O espectrômetro de massas operou em modo SCAN (35 a 450 m/z), com temperatura do da armadilha de íons a 250°C, linha de transferência a 280°C e *manifold* a 40°C. A quantificação foi feita com padrão externo ChemService TPH-6JM standard (DRO – Diesel Range Organics). A calibração foi feita em triplicata, concentração de padrões entre 0,5 e 10 mg L<sup>-1</sup> para cada padrão (faixa de C10 a C25 – lineares) e coeficiente de correção iguais ou superiores a 0,98.

## 2.7 Análise cromatográfica para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

A análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) foi realizada também em um cromatógrafo de fase gasosa marca Varian modelo 450 acoplado a um espectrômetro de massa Varian 220MS tipo armadilha de íons, sob as seguintes condições: injeções de 2,0 µL sem divisão de amostra a 300°C; fase móvel utilizada foi He a 1,0 mL min<sup>-1</sup>; coluna VF-

5MS de 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm); temperatura da coluna inicial de 70°C durante 4 min, em seguida aquecida até 300°C a 10°C min<sup>-1</sup>. O detector de massas operou com a armadilha de íons a 250°C, linha e transferência a 280°C e manifold a 50°C. Foi utilizado uma mistura padrão de calibração contendo todos os 16 HPA da marca Supelco HPA 610-N. As curvas de calibração foram feitas com as concentrações dos padrões variáveis entre 10 e 250 pg mL<sup>-1</sup> e os coeficientes de correlação foram superiores a 0,99. A programação do espectrômetro de massas seguiu os dados indicados na Tabela 3.

Os extratos de solo foram concentrado em rotavapor (Buchi B-481) até o volume de 10 mL antes das análises.

Tabela 3 – Programação do espectrômetro de massas para análise de HPA

HPA	Tempo (min)	m/z
Naftaleno	7,00 a 10,00	128
Acenafteno	10,00 a 13,80	152-154
Acenaftileno		
Fluoreno	13,80 a 15,50	165-166
Fenantreno	15,50 a 18,00	178
Antraceno		
Pireno	18,00 a 22,00	202
Fluoranteno		
Criseno	22,00 a 24,00	228
Benzo(a)antraceno		
Benzo(b)fluoranteno		
Benzo(k)fluoranteno	24,00 a 27,00	252
Benzo(a)pireno	27,00 a 30,00	276-278
Indeno(1,23-cd)pireno		
Dibenzo(a,h)antraceno	27,00 a 30,00	276-278
Benzo(g,h,i)perileno		

## 2.8 Análise cromatográfica para compostos orgânicos voláteis (COV)

As análises de compostos orgânicos voláteis (COV) foram realizadas em cromatógrafo de fase gasosa marca Varian modelo 450 acoplado a um espectrômetro de massa Varian 220MS, sob as seguintes condições: injetor a 120°C sem divisão de amostra, fase móvel He a 1,0 mL min<sup>-1</sup>; coluna VF-5MS de 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm; temperatura inicial da coluna de 40°C mantida por 4 minutos, aquecida até 200°C a 10°C min<sup>-1</sup> e mantida por 10 minutos; espectrômetro de massas foi operado em modo SCAN (45-360 m/z), com a temperatura da armadilha de íons a 250°C, linha de transferência a 280° e manifold a 40°C. A quantificação foi feita com padrão externo específico para cada composto estudado (C5 a C12), a calibração foi feita em triplicata, concentração de padrões entre 0.5 e 10 mg L<sup>-1</sup> para cada padrão e coeficiente de correção superiores a 0,99.

## 2.9 Análise cromatográfica para gases de efeito estufa (GEE)

Os GEE foram analisados em cromatógrafo Agilent 7890A com três detectores: detector de condutividade térmica (DCT) para medir CO<sub>2</sub> em altos níveis de concentração, da mesma forma que oxigênio molecular e nitrogênio; um detector de captura de elétrons (DCE) para medir N<sub>2</sub>O e um detector por ionização de chama (DIC) para medir CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em baixas concentrações.

O sistema cromatográfico utilizou dois canais com colunas empacotadas 1/8" (HayeSep Q80/100). O primeiro canal usou duas válvulas para FID e DCT, em série para medir CO<sub>2</sub> usando o metanizador para converter CO<sub>2</sub> em metano. O outro canal com duas válvulas foi usado para medir N<sub>2</sub>O no micro DCE. Duas pré-colunas foram usadas para reter compostos pesados e enviar oxigênio e água para o meio externo. O loop de 1,0 mL foi mantido na temperatura de 60°C e as válvulas a 100°C. O DIC foi operado a 250°C, DCE a 350°C e DCT a 200°C. Gás hélio foi usado como fase móvel 21 mL min<sup>-1</sup>. A calibração foi realizada usando-se 5 padrões (Linde Gas) com GEE nas seguintes concentrações: 351 a 451 µmol mol<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>, 1,510 a 2,010 µmol mol<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub> e 0,250 a 0,350 µmol mol<sup>-1</sup> of N<sub>2</sub>O. Os coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>) para as curvas em triplicata foram 0.99 para CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e 0.98 para N<sub>2</sub>O.

## 2.10 Análise microbiológica

A determinação da quantidade de unidades formadoras de colônias (UFC) foi realizada para verificação da eficácia da esterilização efetuada no solo utilizado na preparação dos reatores para métodos anaeróbios e aeróbios de tratamento e investigar o possível aumento dos micro-organismos durante os demais experimentos por atenuação natural. O solo, após esterilização descrita no subitem 2.4.1, foi submetido à preparação segundo o procedimento:

- Inicialmente as placas de Petri e os tubos de ensaio foram esterilizados em auto clave nas mesmas condições de esterilização do solo, descritas no item 2.4.1;
- O meio de cultura preparado foi preparado pesando-se 16 g de Saboraud em 250 mL de água;
- O Agar foi preparado dissolvendo-se 1,25 g em 500 mL de água e a solução salina foi preparada a uma concentração de 85% m/v;
- As placas a serem incubadas foram preparadas em atmosfera inerte. Uma massa de 1,0 g de solo foi utilizado e posteriormente adicionado 9,0 mL de solução salina.
- Após a solubilização foi feita diluição da mistura solo+solução salina: diluição 1:1000 para as amostras dos reatores bioestimulados) e 1:100 para os reatores de atenuação natural e processos abióticos;
- A montagem das placas com o meio Plate Coat Agar foi realizada colocando-se 1000 µL da solução do Tubo 2 no fundo da placa e por cima foi adicionado 20 mL do meio de cultura e fez-se uma agitação com um movimento circular lento. As placas foram então identificadas e emborcadas em estufa por 48 h a 28°C.
- Após a incubação, as colônias foram contadas em um contador de colônias, marca QUIMIS, modelo 295.

#### 2.11 Direcionamento do estudo: preparo para métodos anaeróbio e aeróbio de tratamento

A partir dos resultados obtidos pelos testes preliminares, foram feitos direcionamentos dos estudos para melhor elucidação dos processos. Inicialmente foi realizado o procedimento segundo método anaeróbio de tratamento. Sequencialmente o mesmo processo foi verificado pelo método aeróbio para fechamento dos balanços de massa.

Os reatores foram divididos em três grupos distintos: reatores para verificação de processos abióticos (sigla AB), atenuação natural (sigla AN) e reatores bioestimulados (sigla BI). Cada grupo teve o solo inserido no reator após tratamento diferenciado, conforme descrito a seguir. Os micro-organismos utilizados foram os presentes no solo e a opção por

não se utilizar consórcios inoculados em laboratório deu-se pelo fato da necessidade de avaliar a real ação que a população microbiana existente no solo seria capaz de promover. Para o método aeróbio, foram feitas aerações dos reatores e o detalhamento está descrito no subitem 2.13.

- Grupo 1 - Tratamento do solo para processos abióticos: o solo teve seu pH ajustado para a neutralidade segundo Sarkar (2005), Frankenberger (1992) e Alexander (1994). Em seguida foi adicionada azida de sódio 5% m/m durante 1 hora e posteriormente o solo foi autoclavado durante 2 horas. A água utilizada para umidificar as amostras de solo sofreram o tratamento de esterilização no autoclave previamente. A massa de solo utilizada no reator foi de 1,0 kg;
- Grupo 2 - Tratamento do solo para atenuação natural: o solo teve seu pH ajustado conforme o grupo anterior, porém não foi submetido a nenhum tipo de esterilização. A massa de solo utilizada no reator foi de 1,0 kg
- Grupo 3 – Tratamento com bioestímulo: o solo teve seu pH ajustado conforme o grupo 1, não foi submetido a nenhum tipo de esterilização e foram adicionados nutrientes (fontes de fósforo e nitrogênio). Porém, segundo Trindade (2002), a biorremediação se relaciona diretamente com a umidade e não tanto com a concentração de nutrientes presentes no solo. Em contrapartida, alguns autores tais como Zhou (1995), Volpon (1997), Cunningham (2000) Liebeg (1999) e Ausma et al., (2002), sugerem que a relação 100:5:1 em relação à concentração de carbono orgânico presente no solo. O fósforo foi adicionado na forma de fosfato de sódio e o nitrogênio, sob a forma de ureia, de acordo com a recomendação da literatura (Ausma et al., 2002) . Como o solo apresentava concentração de carbono orgânico de  $8,4 \text{ g kg}^{-1}$ , desta forma foram adicionados  $0,42 \text{ g kg}^{-1}$  de fósforo e  $0,084 \text{ g kg}^{-1}$  de nitrogênio. A massa de solo utilizada no reator foi de 1,0 kg. Para estimular a atividade da microbiota autóctone, o pH do solo foi ajustado para 7,0, como descrito na literatura (Sarkar et al., 2005) e nenhuma esterilização foi efetuada.

## 2.12 Montagem do experimento anaeróbio

Os reatores foram submetidos a 90 dias de tratamento e a retirada de amostras feita após 30, 60 e 90 dias. Foram analisadas as emissões de hidrocarbonetos leves (adsorvidos nos

cartuchos de carvão ativo postos na saída superior do reator), gases de efeito estufa (coletados nas bolsas de teflon), presença de hidrocarbonetos nos solos contaminados após 90 dias de experimento e análise microbiológica também após 90 dias de experimento. Os reatores preparados para o método anaeróbio apresentam as seguintes características: volume interno de 1,5 L, material de vidro, diâmetro interno de 10 cm e abertura superior de mesmo diâmetro, com tampa de polipropileno roscável. Estes reatores foram divididos em três grupos, conforme descrito anteriormente (o primeiro grupo referente ao acompanhamento dos processos abióticos, o segundo para processos por atenuação natural e o terceiro para sistemas bioestimulados). A disposição dos reatores, objetivos de cada um e os respectivos teores de contaminantes estão dispostos na Tabela 4 e o preparo de cada grupo foi descrito no subitem anterior. Jaramillo (1996), Silva (2004) e Wynn (2003) comentam a importância de se preparar os ambientes bioestimulados, bioaumentados (quando for o caso) e esterilizados para o melhor controle do processo biológico de tratamento. Os reatores foram mantidos em laboratório com temperatura estabilizada em 20°C e a temperatura dos mesmos foi acompanhada ao longo do processo e medidas por um sensor infravermelho marca ICEL modelo TD 973. Cada reator foi preparado em triplicata, massa de solo de 1,0 kg.

Os reatores com código final 2, foram os que receberam o cartucho de carvão ativo de duplo leito para captura de COV. As bolsas Tedlar de teflon foram acopladas na saída dos reatores com código final 3. Desta forma pode-se acompanhar as emissões dos gases gerados pelo tratamento.

### 2.13 Montagem do experimento aeróbio

Os métodos de tratamento de biorremediação que usam a aeração como um dos fatores de controle apresentam melhores respostas em relação à degradação dos poluentes encontrados (VENDRAMEI, 2004). O experimento aeróbio foi montado utilizando-se o mesmo sistema de reatores do método anaeróbio descrito no item anterior, porém acoplado a este, um sistema de aeração que consistiu na utilização de bomba de aeração, marca THOMAS M (modelo 0811), mangueiras de silicone com diâmetro de 10 mm e regulador de fluxo de polipropileno manual de ½". A vazão foi acompanhada pelo medidor de vazão da marca Dwyer MMA-20, que pode ser visto na Figura 19. Foi empregado um timer para regular o ligamento e o desligamento da bomba de ar foi da marca ELCON, modelo TE 30. Na entrada de cada reator, a vazão foi mantida em 0,4 mL min<sup>-1</sup>, conforme o estudo de Costa (2007). A divisão do fluxo foi efetuada com a utilização de divisor T de polipropileno e após

este, sequência de 9 válvulas reguladoras de 1/4" de polipropileno para cada saída do divisor. A Figura 20 mostra a divisão de fluxo utilizada.

Tabela 4 - Reatores para sistema de biorremediação anaeróbia

<b>Tipo de tratamento</b>	<b>Concentração (%m/m)</b>	<b>Amostra</b>
Processo Abiótico	0,5	PA_0,5_1
	0,5	PA_0,5_2
	0,5	PA_0,5_3
	2,0	PA_2,0_1
	2,0	PA_2,0_2
	2,0	PA_2,0_3
	4,0	PA_4,0_1
	4,0	PA_4,0_2
	4,0	PA_4,0_3
Atenuação Natural	0,5	AN_0,5_1
	0,5	AN_0,5_2
	0,5	AN_0,5_3
	2,0	AN_2,0_1
	2,0	AN_2,0_2
	2,0	AN_2,0_3
	4,0	AN_4,0_1
	4,0	AN_4,0_2
	4,0	AN_4,0_3
Bioestímulo	0,5	BI_0,5_1
	0,5	BI_0,5_2
	0,5	BI_0,5_3
	2,0	BI_2,0_1
	2,0	BI_2,0_2
	2,0	BI_2,0_3
	4,0	BI_4,0_1
	4,0	BI_4,0_2
	4,0	BI_4,0_3



Figura 19 - Medidor analógico de vazão de gases - marca Dwyer

O experimento montado pode ser visto na Figura 20, onde é possível observar o sistema usado para aeração dos reatores. A umidade destes foi mantida em 80% da capacidade campo e o borbulhamento do ar em frasco com água após a bomba foi utilizado para reduzir a necessidade de reposição de água nos reatores e este esquema pode ser visto na Figura 21. O controle da umidade foi feito por manutenção da massa total do reator (desprezada a provável volatilização de gases ao longo do tratamento).



Figura 20 - Sistema de tratamento por aeração forçada de solo contaminado com diesel B5



Figura 21 - Sistema de umidificação do ar usado na aeração dos reatores

O fluxo de ar utilizado foi mantido ligado de forma intermitente por 1 hora com pausa de 2 horas. O sistema foi montado em duplicata pela limitação da massa de solo disponível. A Tabela 6 mostra como foram divididas as amostras dos reatores aeróbios.

A massa de solo utilizada foi de 1,0 kg em cada reator em função da necessidade de se manter a mesma massa usada nos reatores anaeróbios. A aeração contínua defendida por Saner et al. (1995) em seu trabalho não foi realizada neste estudo pelo fato da eficiência do funcionamento microbiano descrito por eles poder saturar rapidamente o cartucho de carvão ativo. Escolheu-se a vazão de aeração de  $0,4 \text{ mL min}^{-1}$  por uma hora, a cada 2 horas de tratamento, conforme anteriormente mencionado.

A temperatura de trabalho foi  $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , porém não foi efetuado nenhum processo de aquecimento ou de controle de temperatura. O sistema foi simplesmente acompanhado por medição da temperatura e a relação entre a temperatura observada e as respostas no processo de biorremediação foram cruzados para confirmação da atividade microbiana (fase termofílica de ação de micro-organismos).

Tabela 5 - Amostras para método aeróbio

<b>Tipo de tratamento</b>	<b>Concentração (%m/m)</b>	<b>Amostra</b>
Processo Abiótico	0,5	PA_0,5_1
	0,5	PA_0,5_2
	2,0	PA_2,0_1
	2,0	PA_2,0_2
	4,0	PA_4,0_1
	4,0	PA_4,0_2
Atenuação Natural	0,5	AN_0,5_1
	0,5	AN_0,5_2
	2,0	AN_2,0_1
	2,0	AN_2,0_2
	4,0	AN_4,0_1
	4,0	AN_4,0_2
Bioestímulo	0,5	BI_0,5_1
	0,5	BI_0,5_2
	2,0	BI_2,0_1
	2,0	BI_2,0_2
	4,0	BI_4,0_1
	4,0	BI_4,0_2

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O solo utilizado na pesquisa foi amostrado e cedido pela EMBRAPA Solos na região do COMPERJ e sua localização está disposta na Figura 22. Segundo análise da EMBRAPA Solos (Tabela 7) o solo da região do COMPERJ é do tipo cambissolo, mineral não hidromórfico com horizonte B incipiente subjacente a qualquer tipo de horizonte superficial.



Figura 22 - Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro

Os parâmetros físico-químicos foram analisados no laboratório de controle químico da EMBRAPA Solos, com os resultados dispostos na Tabela 6. A riqueza em alumínio na composição deste solo pode facilitar as reações de degradação via metabolismo anaeróbio pelo fato deste metal poder atuar como aceptor de elétrons (conforme discutido anteriormente). Em relação às constantes hídricas foram encontrados valores de umidade de 1,5 MPa de tensão e solúveis os seguintes íons: cálcio, magnésio, potássio, sódio, bicarbonato, carbonato, cloreto e sulfato.

Tabela 6 - Parâmetros do Cambissolo - região COMPERJ

Parâmetros	Valores encontrados (cmol <sub>c</sub> /kg)
pH (em H <sub>2</sub> O)	5,3
pH (em solução KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> )	4,4
Ca <sup>2+</sup>	0
Mg <sup>2+</sup>	5
K <sup>+</sup>	0,02
H <sup>+</sup>	5,1
Na <sup>+</sup>	0,01
Al <sup>3+</sup>	0,7
Valor V (%)	8

Os metais de transição presentes neste solo estão dispostos na Tabela 7. A presença destes metais pode fazer com que algumas reações de craqueamento possam acontecer ao longo do processo de biorremediação, pois atuam como catalisadores em diversos tipos de reações orgânicas. Porém, para que esta atividade possa ser observada, a concentração de metais não pode ser muito baixa (abaixo de 0,01 mg.Kg<sup>-1</sup>), conforme dito por Solomons

(1996). No solo em estudo, a concentração dos metais encontradas no solo foi baixa, salvo o íon ferro (III) que apresentou concentração suficiente para que este metal possa atuar como catalisador heterogêneo em reações orgânicas. Foram encontrados alguns metais pesados, mostrados na Tabela 7. Após ataque ácido (solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1) e posterior ataque alcalino (solução de NaOH 0,8% m/v), os seguintes precipitados foram obtidos:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{MnO}$ . A ausência destes íons na tabela de resultados de composição química sugere que a concentração destes está abaixo do limite detectável pelos métodos colorimétricos utilizados para a determinação. Por fim, a análise elementar deste solo informou concentração de carbono orgânico de  $8,4 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ g kg}^{-1}$  de nitrogênio e  $1,0 \text{ g kg}^{-1}$  de carbono inorgânico.

Tabela 7 - Concentração de metais de transição no solo do COMPERJ

Parâmetros	Concentração ( $\text{mg. dm}^{-3}$ )
Cu	0,160
Fe	29,500
Mn	0,468
Zn	0,319
Cr	0,4245
Co	---
Ni	---
Cd	0,024
<b>Pb</b>	<b>0,317</b>

A Tabela 8 informa dados granulométricos do cambissolo pesquisado. A granulometria intermediária é justificada pela presença de areia grossa e fina (também silte em concentração razoável) que pode facilitar a percolagem de líquidos (poluentes e água) sendo o primeiro um fator negativo, pois melhora a dispersão de poluentes e o segundo um fator positivo já que possibilita melhor dispersão dos sistemas de tratamento (água para controle de umidade durante os tratamentos de biodegradação e oxigênio para os sistemas de tratamento aeróbio).

Tabela 8 - Parâmetros granulométricos – região COMPERJ. Fonte: Embrapa Solos

Parâmetro	Referência	Valores
Composição granulométrica da terra fina (NaOH/calgon) – g kg <sup>-1</sup>	Areia Grossa (2,0 – 20,0) mm	558
	Areia fina (0,20 – 0,05) mm	240
	Silte (0,05 – 0,002) mm	82
	Argila (<0,002) mm	120
Argila	Dispersão em água (g kg <sup>-1</sup> )	60
Grau de floculação (g/100g) silte/argila	Floculação (g/100mL)	50
	---	0,68
Fósforo assimilável	(mg kg <sup>-1</sup> )	2

Todas as amostras de solo foram coletadas no mesmo dia e em condições de coleta semelhantes, massa em quantidades iguais, posteriormente misturadas e armazenadas em um recipiente de 30 kg. O solo foi peneirado manualmente com peneira 14 mesh. Do tipo cambissolo vermelho, o solo da região do complexo é um tipo de solo desenvolvido a partir de material submetido à intensa intemperização, resultando num empobrecimento em sílica e num importante acúmulo de ferro.

### 3.1 Determinação da capacidade de campo do solo em estudo

A determinação da capacidade de campo do solo em estudo foi efetuada no laboratório de Tecnologia Ambiental da Faculdade de Tecnologia da UERJ, no Campus Regional de Resende, segundo o procedimento modificado da EMBRAPA. As determinações foram feitas em triplicata e os valores obtidos estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados obtidos para determinação da capacidade de campo do solo em estudo

<b>Massa de solo</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>
Massa de solo de solo na proveta*	1320	1290	1318
Massa de água adicionada (até altura de 200mL)	296,3	290,2	286,5
Capacidade de campo (g)	59,85	56,49	59,31
Capacidade de campo (%)	20,2	19,47	20,7
Capacidade de campo média (%)		20,12	

\*massa correspondente ao volume de 1000 mL da proveta utilizada no teste

A capacidade de campo média obtida serve como parâmetro para a manutenção da umidade média nos reatores submetidos à biorremediação. Segundo Dible e Bartha (1979), que efetuaram estudos para determinação da umidade ótima para trabalhos com biorremediação, chegaram a conclusão em seus estudos que a umidade deve estar em 30 e 90% da capacidade de campo.

A umidade tem grande influência nos processos de biorremediação por apresentar a possibilidade de interferência positiva e negativa. A primeira quando refere-se à influência da concentração de água para a atividade microbiana de processos de biorremediação. Segundo Díaz (2004), a presença de água promove aumento na velocidade de biodegradação de poluentes, sobretudo os de natureza polar. No mesmo trabalho, Díaz (2004) não comenta sobre possibilidade da redução de atividade pela queda na concentração de água no meio, porém esta consequência lógica e possível. A interferência negativa está relacionada ao tipo de contaminante (polaridade) e a presença de água. Se a natureza do contaminante for polar, a presença de água em demasia pode acarretar dificuldade na dispersão dos nutrientes e conseqüentemente haver heterogeneidade no tratamento biológico. Desta forma, relacionar a presença de água com a natureza do contaminante faz-se necessário afim de que a adição daquela contribua para o aumento ou manutenção da atividade microbiana, não o contrário.

Frankenberger (1992) e Alexander (1994) mostraram em seus estudos que a umidade não deve ultrapassar 80% da capacidade de campo e efetuaram novas contribuições em relação aos nutrientes utilizados que serão abordados adiante. Desta forma optou-se trabalhar com 80% da capacidade de campo nos reatores preparados para os testes anaeróbios (16% de umidade em relação à capacidade média encontrada nos testes acima).

### 3.2 Ensaio preliminar com petróleo

As amostras foram preparadas em duplicata e somente as amostras que foram preparadas para quantificação dos gases emitidos foram preparadas em alíquota única. Os valores encontram-se dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Experimento inicial: atenuação natural

amostra	solo + petróleo (g)	teor de óleo (%)	Objetivo
1	151,753	0 %	Branco
2	155,826	0 %	Branco
3	153,999	0,50 %	Análise de hidrocarbonetos
4	157,659	0,50 %	Análise de hidrocarbonetos
5	167,295	1,0 %	Análise de hidrocarbonetos
6	184,509	1,0 %	Análise de hidrocarbonetos
7	159,723	2,0 %	Análise de hidrocarbonetos
8	158,070	2,0 %	Análise de hidrocarbonetos
9	172,269	4,0 %	Análise de hidrocarbonetos
10	162,791	4,0 %	Análise de hidrocarbonetos
11	169,836	6,0 %	Análise de hidrocarbonetos
12	172,918	6,0 %	Análise de hidrocarbonetos
13	179,695	2,0 %	Análise de gases
14	198,012	4,0 %	Análise de gases
15	174,279	6,0 %	Análise de gases

As tomadas de amostras para análise (medição de massa e extração e posterior análise cromatográfica dos extratos) foram feitas com 30 e 90 dias de exposição do óleo ao solo estéril. Já a quantificação dos gases emitidos foi feita 90 dias após o início da exposição. Um experimento aos 60 dias foi perdido em função de defeito no refrigerador que armazenava os extratos. A exposição das amostras foi realizada em temperatura ambiente, mantidas ao abrigo da luz e umidade.

#### 3.2.1 Resultados de perda de massa com 30 dias de contato

Após 30 dias de contato do óleo com o solo estéril houve variação de massa das amostras consideradas. As massas encontradas estão dispostas na Tabela 11.

Tabela 11 - Massas encontradas com 30 dias de exposição do óleo ao solo estéril.

amostra	solo + petróleo (g)	teor de óleo (%)	massa perdida (g)	Perda (%)
1	151,753	0,0 %	2,448	branco
2	155,826	0,0 %	2,621	branco
3	153,999	0,5 %	0,087	0,23
4	157,659	0,5 %	0,349	0,33
5	187,295	1,0 %	0,523	5,06
6	184,509	1,0 %	9,469	1,43
7	159,723	2,0 %	2,634	0,16
8	158,07	2,0 %	0,256	0,52
9	172,269	4,0 %	0,818	0,80
10	162,791	4,0 %	1,379	0,50
11	169,836	6,0 %	0,816	0,52
12	172,918	6,0 %	0,876	1,08
13***	179,695	2,0 %	1,861	0
14***	198,012	4,0 %	0	0
15***	174,279	6,0 %	0,087	0,20

\*Perda obtida no ensaio em branco: 2,534 g. Perda de amostras foram obtidas descontando-se a perda de massa do ensaio em branco.

\*\*Valor discrepante provavelmente por erro no procedimento analítico.

\*\*\*Reatores utilizados para quantificação dos gases gerados no intervalos de 30 dias após o início dos testes.

Avaliando-se os resultados verificou-se a perda por evaporação em todas as amostras estudadas. Este fato corrobora a ideia de parte dos poluentes derivados de petróleo presentes em determinado solo são perdidos para a atmosfera. Nas amostras preparadas em duplicata, perceberam-se valores de perda de massa oscilantes, o que pode ser explicado pela dificuldade de homogeneização da mistura óleo-solo. Misturas heterogêneas apresentarão características distintas no tocante à volatilização de compostos orgânicos. Fato interessante que deve ser comentado é a ausência de linearidade na volatilização dos COV. Não foi percebida nenhuma relação entre o teor de petróleo e o aumento da perda de massa por volatilização. Uma das explicações plausíveis para este fato é novamente a heterogeneidade das amostras que pode ocasionar esta disparidade, mas estudos aprofundados deverão ser realizados para uma melhor discussão.

As amostras que foram preparadas para a verificação dos gases emitidos por processos de atenuação natural foram perdidas. Os recipientes dos experimentos foram tapados e um tubo de silicone conectou a tampa às bolsas de teflon de 3 L para a coleta dos gases. Porém, a conexão entre o tubo de silicone e a tampa dos frascos não foi adequada e houve vazamento.

### 3.2.2 Resultados de perda de massa com 90 dias de contato

Os testes foram repetidos após 90 dias de exposição do solo estéril ao petróleo. As massas encontradas estão dispostas na Tabela 12.

Tabela 12. Massas encontradas após de 90 dias de exposição do óleo ao solo estéril

solo + petróleo (g)	teor de óleo (%)	massa perdida (g)	Perda (%)
134,220	0,0 %	0,075	0,01
143,165	0,0 %	0,035	0,00
140,933	0,5 %	0,201	0,15
144,529	0,5 %	0,090	0,00
145,130	1,0 %	0,159	0,04
169,053	1,0 %	0,166	0,00
146,519	2,0 %	0,336	0,11
144,519	2,0 %	0,194	0,07
157,949	4,0 %	0,231	0,15
149,184	4,0 %	0,205	0,14
155,908	6,0 %	0,280	0,18
158,186	6,0 %	0,150	0,09

Valor medido no branco n° 1 foi descartado em função do valor discrepante encontrado. Perdas encontradas foram calculadas descontando-se o valor encontrado com a perda do branco.

Observando-se os valores encontrados nas amostras expostas ao óleo por 90 dias percebe-se que a maioria delas não apresenta perda significativa. O valor discrepante em amostras duplicadas indica a influência da imperfeição da homogeneização do óleo no solo em estudo. Este fato indica que o processo de homogeneização das amostras deve ser otimizado para que esta problemática não seja fator negativo a ser considerado.

### 3.2.3 Resultados das análises químicas

Em conjunto com a avaliação das perdas de massa por evaporação de voláteis, foram feitas análises cromatográficas para verificar a presença dos compostos no óleo após o experimento. A Tabela 13 mostra os valores calculados para as amostras após 30 e 90 dias de exposição.

Tabela 13. Resultados encontrados na análise cromatográfica, para amostras contaminadas com 0,5% de óleo

Padrão*	t <sub>r</sub> (min)	Área após 30 dias de exposição	Área após 90 dias de exposição	Perda 90 dias (%)
< C10	5,164	549681	431270	21,5
< C10	5,213	231897	196351	15,3
< C10	6,128	709605	123	100
< C10	6,816	154154	30152	80,4
< C10	6,958	159318	33528	79,0
C13	14,020	461500	207224	55,1
C15	18,046	380104	123	100
C18	19,471	925755	89	100
C19	20,468	198447	56	100
C21	22,289	512696	277921	45,8
C25	26,423	325665	248005	23,8
C30	29,006	950617	581130	38,9

\*Padrões de hidrocarbonetos com números pares de carbonos presentes na estrutura foram injetados para análise cromatográfica. t<sub>r</sub> – tempo de retenção no cromatograma.

Observando-se os resultados, verifica-se a redução das áreas dos hidrocarbonetos presentes no petróleo, sobretudo nos compostos mais pesados. Esta redução pode ter ocorrido devido a quebras de cadeias em compostos menores e conseqüentemente voláteis. Os valores apresentados como 100% de redução para compostos contendo 15, 18 e 19 átomos de carbono não devem ser considerados, pois a mistura petróleo-solo não se apresentava completamente homogênea no momento do teste (alta viscosidade do petróleo testado).

A Tabela 14 mostra os resultados encontrados com amostras de solo contaminadas com 1,0 % de óleo. Podem-se perceber os valores incoerentes apresentados pelas amostras

após 90 dias de exposição do óleo a solo. Estes valores discrepantes estão de acordo com as variações de perda de massa e a incoerência pode ser devido a problemas na homogeneização das amostras que resultaram em cromatogramas que não refletiam a realidade.

Tabela 14 - Resultados encontrados na análise cromatográfica, para amostras contaminadas com 1,0 % de óleo.

Padrão*	$t_r$	Área após 30 dias de exposição	Área após 90 dias de exposição	Perda 90 dias (%)
< C10	5,172	446984	483219	
< C10	5,221	170847	252288	
< C10	5,829	95426	68774	27,9
< C10	6,134	545425	132549	75,7
< C10	6,825	192616	728925	
< C10	6,971	152563	285053	
C13	13,735	114353	51741	54,8
C15	14,034	517409	85422	83,5
C20	21,601	142691	677378	
C21	22,318	63607	228962	
C21	22,920	161899	806622	
C22	23,532	77514	310452	
C23	24,136	103718	761548	

\*Padrões de hidrocarbonetos com números pares de carbonos presentes na estrutura foram injetados para análise cromatográfica. Cromatogramas em anexo.  $t_r$  – tempo de retenção no cromatograma.

A Tabela 15 mostra os resultados para amostras contaminadas com 2,0 % de óleo. Novamente a explicação para os valores discrepantes pode ser atribuída à problemas na homogeneização das amostras. Este fato pode ser confirmado pelos valores aleatórios encontrados nas amostras mais concentradas o que sugere maior dificuldade na homogeneização do óleo. Desta maneira, redirecionamento do trabalho para estudos com contaminantes orgânicos menos viscosos pode ser a alternativa interessante, pois a característica homogênea das amostras seria alcançada. Outra sugestão interessante seria o uso de surfactantes para melhorar a dispersão dos poluentes no solo, porém esta adição deverá ser feita com cautela, pois aumentará a quantidade de carbono orgânico do solo e

consequentemente o cálculo para nutrição dos microorganismos utilizados deverá ser recalculada.

Tabela 15 - Resultados encontrados na análise cromatográfica, para amostras contaminadas com 2,0 % de óleo

.Padrão*	t <sub>r</sub>	Área após 30 dias de exposição	Área após 90 dias de exposição	Perda 90 dias (%)
< C10	5,038	268411	464303	
< C10	8,658	145833	92773	36,4
C25	2,672	528274	448668	15,1
C27	27,183	527007	349624	33,7
C27	27,486	279848	143872	48,6
C28	27,951	345829	109827	68,2
C29	28,195	96096	60374	37,2
C28	28,317	60045	153306	

\*Padrões de hidrocarbonetos com números pares de carbonos presentes na estrutura foram injetados para análise cromatográfica. Cromatogramas em anexo. t<sub>r</sub> – tempo de retenção no cromatograma.

Os resultados encontrados em amostras contaminadas com 4,0% de óleo sustentam a teoria de que a não homogeneidade teve impacto negativo neste estudo. A Tabela 16 mostra estes resultados e os valores foram mais discrepantes, pois em amostras expostas durante os 30 dias iniciais não foram observados aparecimento de picos significativos no cromatograma. Este fato também pode ser explicado pela qualidade do óleo utilizado para o teste. Óleos pesados com grande quantidade de resinas e asfaltenos apresentam alta viscosidade e consequentemente menor velocidade de movimentação destas moléculas pelos poros apresentados pelo solo. Este fato está diretamente relacionado com a dificuldade de homogeneização do óleo no solo testado.

Perfil semelhante foi encontrado em amostras contaminadas com 6,0 % de óleo e todas as observações feitas para as amostras contaminadas com 4,0 % são válidas para estas. A Tabela 16 mostra os valores encontrados para os experimentos contaminados com 4,0% e a tabela 17, os valores encontrados para experimentos contaminados com 6,0 de óleo diesel.

Tabela 16 - Resultados encontrados na análise cromatográfica, para amostras contaminadas com 4,0 % de óleo.

Padrão*	t <sub>r</sub>	Área após 30 dias de exposição	Área após 90 dias de exposição	Perda 90 dias (%)
< C10	5,138			
< C10	6,111			
C17	17,841	17841	224461	
C17	18,582	18582	211677	
C17	19,499	19499	208350	
C19	20,164	20164	350546	
C20	21,600			
C23	24,137	24137	787071	
C19	24,655	24655	405117	
C25	25,264	25264	809633	
C25	26,684	26684	582376	
C27	27,189	27189	461207	
C27	27,315	27315	91641	
C29	28,689	28689	519673	
C29	28,756	28756	375933	
C31	29,824	29824	959736	
C33	30,424	30424	871340	

\*Padrões de hidrocarbonetos com números pares de carbonos presentes na estrutura foram injetados para análise cromatográfica. Cromatogramas em anexo. t<sub>r</sub> – tempo de retenção no cromatograma.

\*\*Valores não puderam ser calculados devido a ausência de sinal anterior (30 dias) para este tempo de retenção.

Ao final deste estudo preliminar pode-se observar que ocorre redução dos hidrocarbonetos presentes, mesmo sem ação de micro-organismos que poderiam provocar a remediação do contaminante. Não se pode quantificar exatamente esta saída pelo perfil não ter sido o esperado em razão da má homogeneização das amostras. Esperava-se maior redução (saída) dos contaminantes nas amostras mais concentradas. De forma contrária, as amostras menos concentradas em contaminantes apresentaram respostas mais coerentes com a contaminação artificial realizada. Isto demonstra que a homogeneização (facilitada em amostras menos concentradas) teve impacto direto nas volatilizações observadas.

Tabela 17 - Resultados encontrados na análise cromatográfica, para amostras contaminadas com 6,0 % de óleo.

Padrão*	t <sub>r</sub>	Área após 30 dias de exposição	Área após 90 dias de exposição	Perda 90 dias (%)
< C10	5,155	440963	428348	2,9
< C10	5,205	232912	252474	
< C10	6,121	698805	723241	
< C10	6,805	217101	270292	
C17	18,579		209280	**
C17	19,495		189059	**
C19	20,162		303483	**
C21	22,919		664231	**
C22	23,528		265988	**
C23	24,136		604572	**
C23	24,692	141750	174039	
C23	25,125	178266	481859	
C27	27,190	228771	271164	
C29	28,312	355884	438625	
C29	28,754	474691	457073	
C30	29,048	2,06E+09	2,23E+09	
C31	29,563	1,81E+09	1,89E+09	
C31	29,824	1,34E+09	263013	100
C33	30,247	198594	510595	
C33	30,336	381305	460850	
C33	30,425	1,32E+09	1,50E+09	

\*Padrões de hidrocarbonetos com números pares de carbonos presentes na estrutura foram injetados para análise cromatográfica. Cromatogramas em anexo. t<sub>r</sub> – tempo de retenção no cromatograma.

\*\*Valores não puderam ser calculados devido a ausência de sinal anterior (30dias) para este tempo de retenção.

Os resultados cromatográficos não puderam ser relacionados com os dados de perda de massa, pois estes não dependeram da homogeneização das amostras apresentando resultados mais coerentes com o que se esperava.

O petróleo é uma mistura com baixa volatilidade em razão da presença de compostos muito pesados como as resinas e os asfaltenos. No Brasil esta característica é mais intensa e

faz com que o óleo apresente alta viscosidade, confirmada neste estudo pela dificuldade de homogeneização das amostras. Estudos com combustíveis mais voláteis e conseqüentemente menos viscosos poderiam ser realizados e o diesel e a gasolina estariam entre os combustíveis a participarem do estudo pelo fato de serem rotineiramente produzidos pela indústria do petróleo e desta forma terem participação no fluxo de entrada e saída de derivados do complexo petroquímico. Dentre os combustíveis passíveis de estudo foi definido que o óleo diesel comercial (com adição de biodiesel) seria testado pela melhor refletir a realidade de mercado e obviamente a realidade no tocante à poluição do solo.

### 3.2.4 Conclusões parciais e direcionamento dos estudos

Esta tese baseia-se na verificação da parcela de poluentes emitida para a fase gasosa de processos de biorremediação. Esta técnica vem sendo muito difundida, tanto em escala *in situ* como *ex situ* e muito se fala em sua eficiência, comparando-se a quantidade inicial dos poluentes no solo com as quantidades após o processo ser efetuado. Acredita-se que uma parcela seja perdida por volatilização, seja das moléculas mais voláteis do contaminante original, ou de moléculas que foram geradas durante o processo de biorremediação. Em suma, é preciso quantificar esta perda para a fase gasosa, ao invés de se creditar aos micro-organismos a toda a remediação do processo.

Os experimentos planejados para esta etapa inicial foram efetuados para a avaliação de produtos voláteis nas condições atípicas da biorremediação de solos contaminados por petróleo bruto. Como o petróleo é o poluente com características menos voláteis e será processado em grande quantidade no COMPERJ, optou-se por este estudo preliminar com este possível poluente derramado no solo do entorno do COMPERJ, apesar de seu transporte estar programado para ser realizado por dutos a partir de terminais na Baía de Guanabara.

Estes experimentos iniciais não levaram a cabo o processo de biorremediação, apenas a avaliação da perda por volatilização. Sabe-se que com a biorremediação, as temperaturas serão mais elevadas, além de moléculas maiores serem quebradas em menores e mais voláteis, logo se buscou a montagem de um ensaio conservativo.

Os experimentos nestes últimos 90 dias mostraram que a perda por volatilização existe e é significativa, merecendo um estudo mais aprofundado. Os resultados não foram suficientes e coerentes para estabelecer padrões de perda por volatilização, em função das baixas temperaturas do período de realização do teste, o que conferiu ao petróleo estudado

uma alta viscosidade, dificultando o processo de homogeneização da mistura solo/petróleo. Com isso a tomada de amostras ficou muito prejudicada, sendo as amostras avaliadas apresentando uma baixa representatividade do todo. Nos experimentos seguintes serão controlados parâmetros que não foram objeto desta etapa, tais como controle de temperatura a que os reatores estarão submetidos, correção do pH dos solos antes da contaminação dos mesmo pelo poluente escolhido e aplicação de nutrientes para os reatores bioestimulados. A comparação entre os reatores bioestimulados e os de verificação da atenuação natural para sistemas aeróbios e anaeróbios servirá como base para propor as rotas dos compostos produzidos no processo, pois os diversos tipos de tratamento apresentam resultados variados pelos processos metabólicos envolvidos (NANO, 2003 e BENTO, 2003). Este aporte de COV para a atmosfera de uma grande cidade como a do Rio de Janeiro poderá ter grandes impactos na qualidade do ar, principalmente na geração do ozônio troposférico. A geração deste oxidante fotoquímico é função das reações envolvendo a luz solar, NO<sub>x</sub> e COV e, estando a atual situação do Rio de Janeiro (Região Metropolitana) com altos teores de NO<sub>x</sub>, este aporte de COV levará a uma condição de ozônio preocupante, como o estudo relatado por Siciliano (2009).

### 3.3 Ensaios com óleo Diesel

O óleo diesel é uma fração semi-pesada, que se gaseifica na temperatura média de 220°C, segundo Mariano (2005). Esta temperatura é válida para unidades a pressão atmosférica, ou seja, para unidades onde o sistema é aberto. O COMPERJ processará em sua fase inicial 450 mil barris de petróleo através de sua refinaria e este processamento produzirá vários derivados de petróleo, sobretudo óleo diesel, que sofrerá adição de biodiesel para sua posterior comercialização. Este óleo diesel produzido deverá chegar ao mercado consumidor mais próximo, a cidade do Rio de Janeiro através de dutos de transporte de derivados e transporte rodoviário. Nesta etapa, os processos de derrame rodoviário bem como possíveis problemas de ruptura de dutos resultados de processos corrosivos na tubulação (por ação do próprio óleo – seção interna do duto – e por ação de efeitos naturais externos) são potencialmente possíveis. Desta forma este estudo foi direcionado à pesquisa relacionada à contaminação de solo da região do COMPERJ por óleo diesel comercial.

### 3.3.1 Ajuste do pH dos solos em estudo

O ajuste do pH do solo é um procedimento essencial para a otimização de um processo de biorremediação. Os dados para a construção das curvas que estão na figura 23 podem ser observados no apêndice 1, ao final desta tese.

Os gráficos e as respectivas regressões para cada experimento estão dispostos na Figura 23, que mostram as curvas de neutralização para cada tratamento, com adição de azida de sódio (PA), para o solo puro (AN) e com adição de nutrientes (BI). Segundo a regressão pode-se calcular a massa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para neutralizar os diversos tipos de solo. Os dados dispostos na tabela 18 mostram os valores proporcionais de massa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a serem adicionados em 1000 g de solo para cada tratamento (AN, PA e BI).

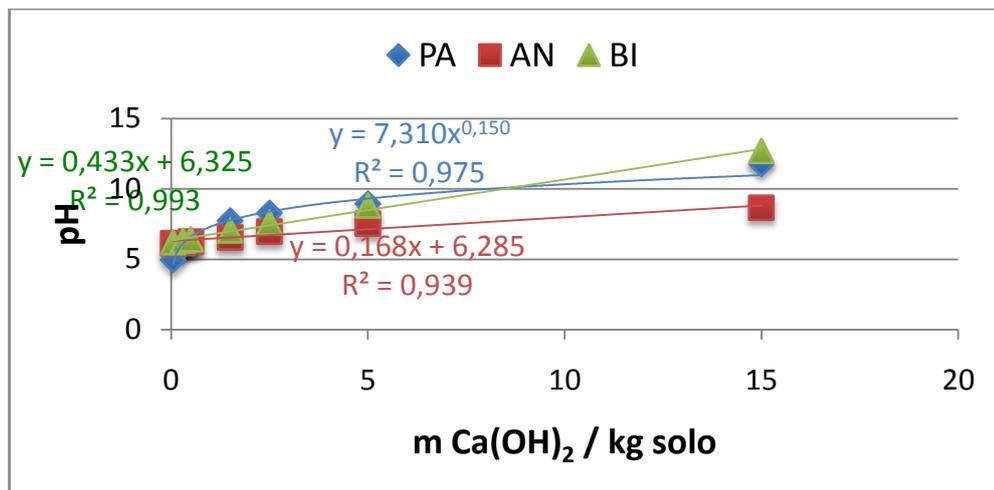


Figura 23 – Curva de neutralização do solo

Tabela 18 - Massa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a adicionar a 1,0 kg de solo do COMPERJ para neutralização

Tipo de tratamento	Massa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g) a adicionar a 1000,0 g de solo
AN	4,24
PA	0,749
BI	1,55

### 3.3.2 Resultado da contagem de micro-organismos totais

A contagem de micro-organismos totais (fungos e bactérias heterotóficas totais) foi efetuado para avaliar a eficiência do tratamento de esterilização, atenuação e bioestimulação descrito na metodologia. Os solos utilizados no método anaeróbio sofreram este procedimento e os resultados encontram-se na Tabela 19.

Os valores encontrados nas contagens indicam que o tratamento utilizado para esterilização do solo foi eficiente, principalmente no tocante à população de fungos que não foram encontradas nas amostras que sofreram esterilização, porém foram encontradas nas amostras em que o bioestímulo foi realizado. Coerentemente a população de fungos foi maior nas amostras que sofreram bioestímulo do que em amostras que não sofreram adição de nutrientes nem foram esterilizadas (atenuação natural). Em relação à contagem de bactérias heterotóficas não houve variação significativa nas amostras em que a esterilização não foi feita, porém nas amostras que sofreram esterilização a contagem foi nula.

Tabela 19 - Contagem de micro-organismos presentes no solo

<b>Tipo de tratamento</b>	<b>Fungos UFC/g de solo</b>	<b>Bactérias Heterotóficas UFC/g de solo</b>
AB	0	0
AN	$1,0 \times 10^2$	$4,7 \times 10^3$
BI	$3,7 \times 10^2$	$4,2 \times 10^3$

### 3.3.3 Resultados do teste anaeróbio

Os valores detalhados estão dispostos na Figura 25. Foram medidos semanalmente ao longo do experimento anaeróbio, até a tomada da última amostra para análise de GEE, COV e solo para determinação de compostos remanescentes no solo. Este acompanhamento de temperatura foi necessário para se desenhar o mapa de ação termofílica dos micro-organismos ao longo do processo, porém não foi observado aumento substancial na temperatura dos reatores, salvo a partir da oitava semana de teste (60 dias) quando a temperatura subiu sutilmente em alguns graus Celsius até o término do teste. Os reatores que tiveram suas temperaturas aumentadas com maior impacto foram os reatores dos testes de atenuação natural e os bioestimulados. O aumento da temperatura nos reatores de atenuação natural não foi esperado visto que a atividade microbiana não foi estimulada, fato contrário aos reatores de bioestímulo que receberam o tratamento com adição de nutrientes para

melhorar a ação microbiana, porém a temperatura não muito alta pode ser explicada pelo processo ter sido de natureza anaeróbia. Este fato é explicado por Jacques (2006) que comenta sobre a baixa atividade dos micro-organismos em sistemas anaeróbios e consequentemente valores de temperatura não muito elevados para os períodos em que se observa ação microbiana. Estes dados relativos à variação de temperatura serão correlacionados mais adiante com os compostos obtidos após a ação dos micro-organismos nos solos contaminados.

Segundo Jacques (2006) a biorremediação anaeróbia é um processo lento, pois precisa de outras fontes receptores de oxigênio para a continuidade das reações químicas. Esta exigência faz com que as reações de transferência de elétrons ocorram com baixa liberação de energia (traduzida pela pequena variação de temperatura entra a etapa de inatividade microbiana e atividade microbiológica presente).

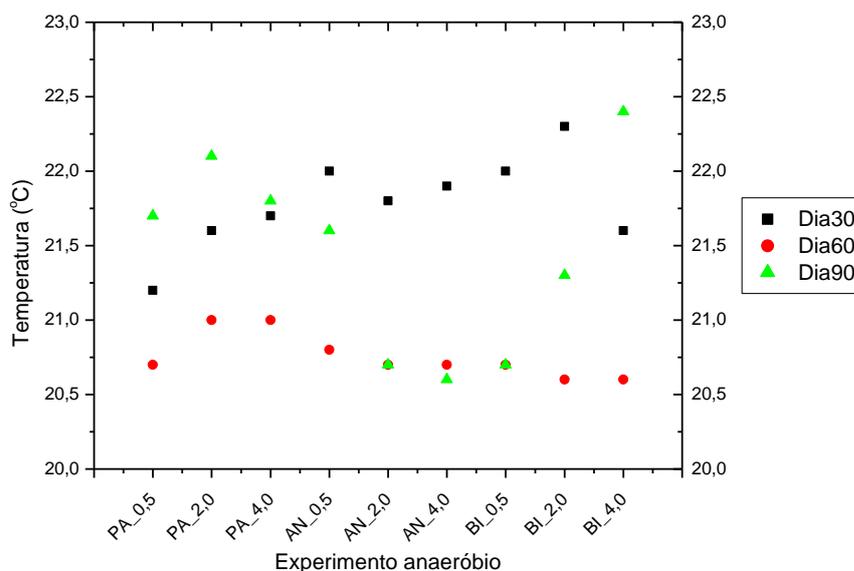


Figura 24 - Variação da Temperatura durante o processo de biorremediação anaeróbia

Em relação aos volumes de gases coletados nas bolsas de Tedlar, os valores podem ser observados na Tabela 20 (não foi feita amostragem dos gases emitidos com 90 dias de tratamento por problemas operacionais). Estes valores revelam características importantes em relação às emissões observadas: os reatores que mais apresentaram emissão de gases foram os bioestimulados e os de atenuação natural. Estas afirmações corroboram as leituras de temperatura que foram apresentadas na Figura 25: maior valor de temperatura apresentada pelo reator bioestimulado com concentração de contaminante de 2,0% m/m de diesel B5. O

fato de amostras mais concentradas apresentarem menores valores de temperatura do reator ao longo do teste e menor volume de gases emitidos pode ser explicada pela dificuldade em homogeneização da mistura solo+contaminante+nutrientes e conseqüentemente aparecimento de regiões pouco estimuladas ou pobres em presença de contaminante, o que implica na redução das reações de degradação destes contaminantes em solo. Também pode ser explicado pela toxidez de contaminantes em maiores concentrações que inibem o crescimento microbiano.

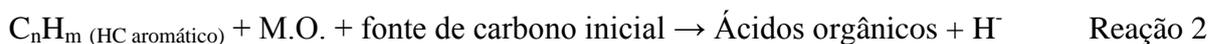
Tabela 20 - Volume de emissão total de gases.

<b>Tipo de tratamento</b>	<b>30 dias (mL)</b>	<b>60 dias (mL)</b>
PA_0,5	0	0
PA_2,0	0	0
PA_4,0	0	25
AN_0,5	280	438
AN_2,0	390	540
AN_4,0	320	490
BI_0,5	370	530
BI_2,0	350	550
<b>BI_4,0</b>	<b>310</b>	<b>360</b>

Os resultados a seguir apresentados têm por objetivo a discussão sobre a origem das emissões e iniciar a discussão sobre as possíveis conversões de compostos mais pesados em compostos mais leves com conseqüente liberação destes para a atmosfera. A análise das emissões de GEE foi feita de três formas: a primeira avaliando-se as emissões dos três gases mais impactantes ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ) a cada tomada de amostra (30, 60 e 90 dias), a segunda comparando-se as emissões do mesmo GEE durante todo o tratamento e por último analisando-se o conteúdo de contaminantes presentes nos solos tratados após o 90º dia de tratamento. Após 30 dias de tratamento os cartuchos de carvão e as bolsas de Tedlar foram recolhidos, substituídos por novos e submetidas às análises de quantificação por cromatografia. O mesmo se repetiu em 60 e 90 dias de tratamento. A análise das bolsas de Tedlar também ocorreu com esta frequência e as figuras a seguir mostram a evolução das emissões ao longo do teste. A Figura 25 mostra as variações de emissão de  $\text{CO}_2$  nos experimentos realizados. Foram agrupados os experimentos que foram submetidos às mesmas

concentrações de contaminantes. Analisando-se o perfil das emissões dos experimentos contaminados com 0,5% de diesel B5, pode-se observar que houve leve redução nas emissões deste GEE com o passar do tempo. Isto foi observado em todos os experimentos. Perfil semelhante foi observado nos experimentos contaminados com 2,0% e 4,0% de diesel B5. Este fato pode ser explicado pelo processo metanogênico descrito por Nakawa e Andreia (2006) e Díaz (2004), comum em tratamentos anaeróbios. Neste processo ocorre a geração de metano que poderia ter causado inibição da ação bacteriana anaeróbia. Outra questão que deve ser lembrada é a de que os micro-organismos presentes podem ter tido sua atividade aumentada no início do tratamento (pela recém adição de nutrientes) e conseqüentemente ter formado mais GEE no início (na primeira amostragem após 30 dias de iniciado o teste).

Segundo Díaz (2004) o processo metanogênico pode ser descrito a partir da seqüência de Reações 2 e 3:



Os processos anaeróbios de tratamento apresentam baixa taxa de redução do teor de contaminantes conforme literatura pesquisada (DIAS, 2004 e JAQUES, 2006), Esta redução deve-se à menor atividade microbiana, particular dos processos metabólicos anaeróbios. Díaz mostra em seu estudo que a formação de metano é acompanhada da formação de CO<sub>2</sub> e desta forma, os valores altos encontrados nesta etapa do estudo anaeróbio estaria satisfatoriamente justificados. Porém, a possibilidade da formação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pela degradação química das moléculas de poluentes não deve ser descartada. Esta possibilidade é viável principalmente em relação à formação de CO<sub>2</sub>, molécula que garante ao carbono estrutura estável e de difícil modificação estrutural. Para que não hajam quaisquer dúvidas em relação a esta possibilidade, a comparação com o método aeróbio em condições semelhantes (tipo de solo, tipo de tratamento e contaminante) será realizada. Caso estas emissões voltem a ocorrer, poderá ser feita atribuição de responsabilidade para o tratamento de biorremediação propriamente dito.

A Figura 26 mostra as emissões de CH<sub>4</sub> no experimento anaeróbio. Analisando-se as emissões referentes aos experimentos contaminados com 0,5% de diesel B5, pode-se observar que o perfil das emissões não acompanhou o perfil apresentado pelo CO<sub>2</sub>.

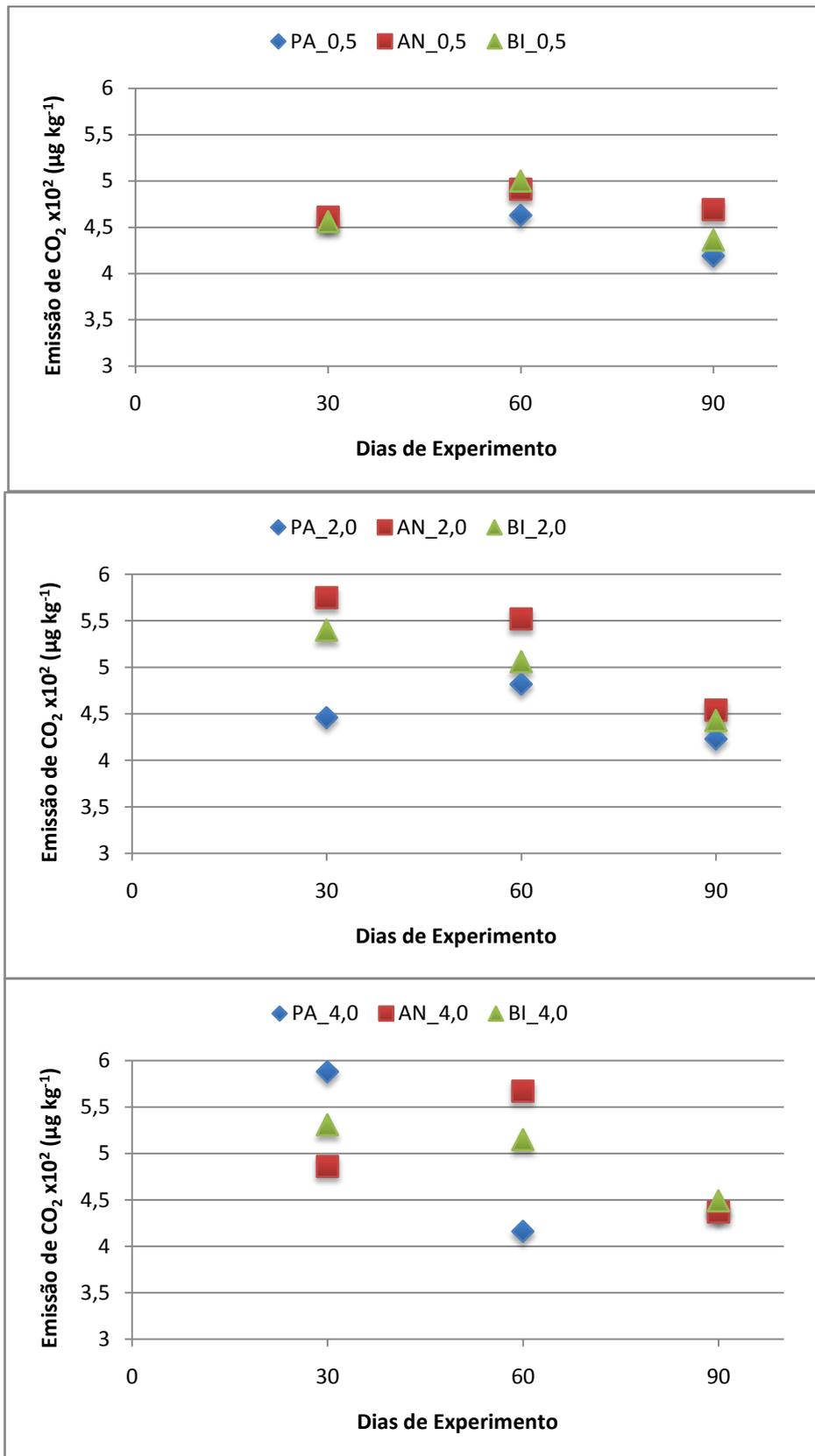


Figura 25 – Emissão de CO<sub>2</sub> no experimento anaeróbio

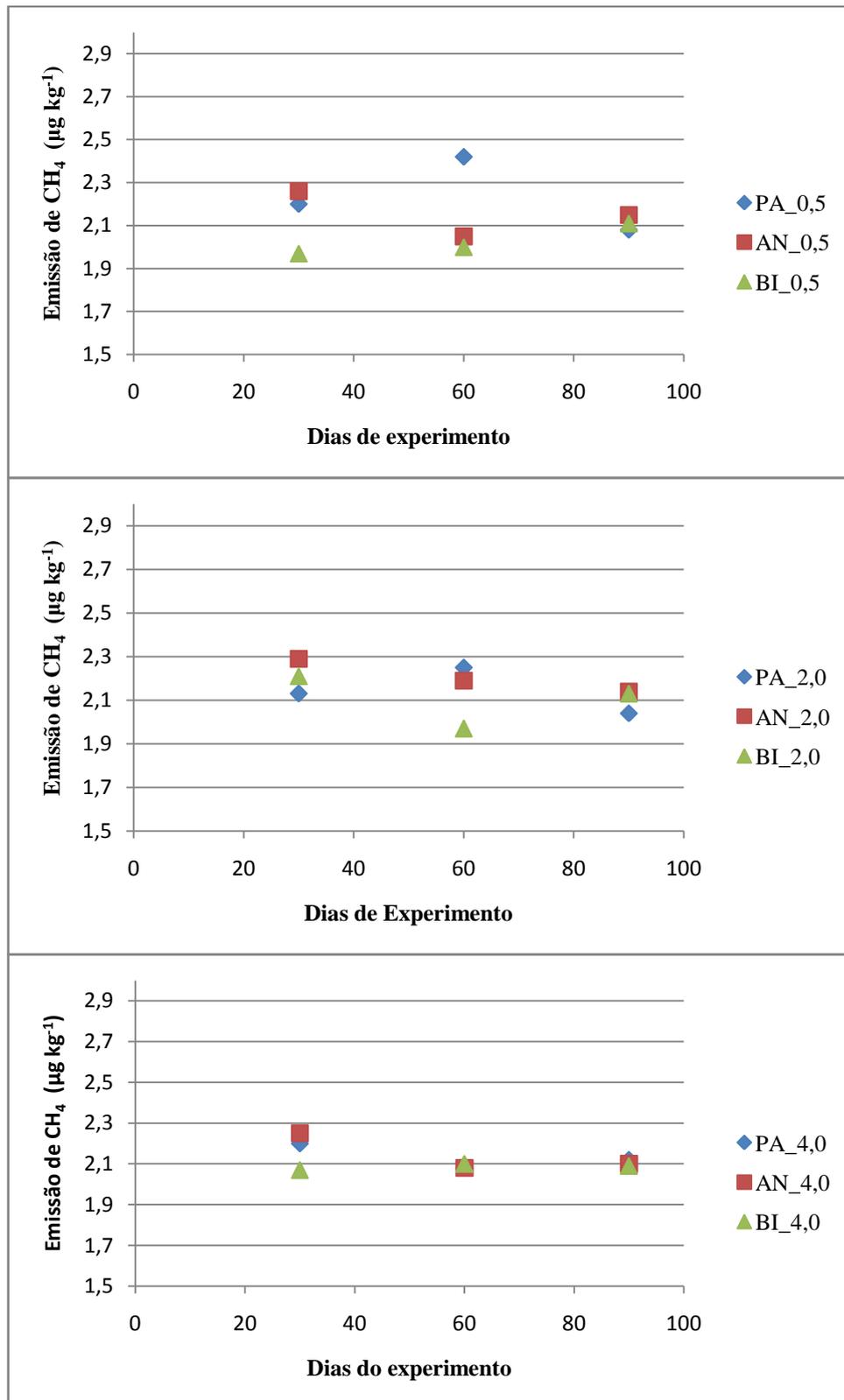
As emissões de CH<sub>4</sub> mostraram-se aleatórias para concentração de contaminantes de 2,0% e 4,0%, porém para a contaminação com 0,5% de diesel foi verificada pequena tendência no resultado do experimento: para os experimentos PA e BI foram observados pequenos aumentos nas emissões após 60 dias de iniciado o experimento, porém para o experimento AN houve redução na emissão de metano após 60 dias de iniciado o experimento. Estas variações foram pequenas, o que mostra a independência do tipo de experimento em relação às emissões observadas, porém para os experimentos mais concentrados (4,0% de contaminante) o perfil foi completamente diferente onde os experimentos PA e AN apresentaram queda nas emissões à medida que o tempo passava enquanto o experimento BI mostrou aumento nas emissões com o passar do tempo do experimento. Esta variação pode ser explicada pela dificuldade em homogeneização da mistura diesel-solo que acabou dificultando a degradação do contaminante e consequentemente provocou leve aumento das emissões de GEE.

Era esperado que os experimentos BI apresentassem maior valor de emissão em comparação aos demais (pela natureza do próprio experimento), porém isto não foi observado. Não houve diferença significativa entre as emissões dos experimentos PA, AN e BI e, ao contrário do que se esperava, o experimento PA apresentou emissão de GEE.

Estas oscilações nas respostas dos experimentos em relação às emissões de GEE deve-se inicialmente ao processo metanogênico comentado aqui ser responsável pelas emissões nos experimentos AN e BI, porém a emissão observada em PA somente pode ser justificada pela falha na esterilização do solo.

Os processos metanogênicos possivelmente presentes dificultam a discussão acerca dos GEE gerados neste experimento. Pelo fato deste processo promover a formação de gases em concentração elevada fato pode ter ocorrido pelos processos metanogênicos descritos anteriormente (NAKAWA E ANDREIA, 2006).

Os processos metanogênicos presentes em processos de biorremediação anaeróbia podem fazer com que estes processos não sejam interessantes sob o ponto de vista da redução de contaminantes. Desta forma, a poluição estaria sendo transferida do solo para o ar sob a forma de GEE (CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>).

Figura 26 - Emissão de CH<sub>4</sub> no experimento anaeróbio

A Figura 27 mostra as emissões de  $N_2O$  durante o processo anaeróbio de tratamento. O perfil de emissão de  $N_2O$  foi mantido para os três valores de contaminantes medidos: queda nas emissões entre 30 e 60 dias de experimento, porém aumento destas emissões após 90 dias de experimento. É interessante comentar que os experimentos AN apresentaram altos valores de emissão (em comparação com os demais tratamentos), sobretudo nos experimentos mais concentrados (maiores valores de contaminantes), porém este comportamento foi mais enfático nas amostras realizadas após 30 dias de iniciado o experimento. Ainda em relação aos experimentos AN, o experimento contaminado com 2,0% de diesel foi o único a apresentar emissão de  $N_2O$  igual a zero, não condizente com os demais resultados AN. Este comportamento irregular (não coincidente com os teores de contaminantes presentes) indica que as emissões observadas apresentam dependência de processos diferenciados que nada se relacionam com a concentração de contaminantes. Este fato será discutido na análise estatística descritiva dos dados.

Em função da baixa concentração (ou emissão dependendo do caso) de  $N_2O$  presente nos experimentos, estes dependem da concentração média de  $N_2O$  no ar. Critérios metodológicos tais como a utilização de valor médio de concentração de GEE medido na hora do experimento pode diminuir este efeito, porém como os GEE apresentam-se no ar em concentrações que variam muito de um momento a outro, pode ser que esta estimativa não seja satisfatória. Fato que não pode ser esquecido é que a relação molar entre o gás e o volume ocupado por 1,0 mol deste gás nas CNTP pode transformar uma pequena massa de gás emitida e volume extremamente danoso ao meio ambiente. Desta maneira, o  $N_2O$  contribuiria pouco para as emissões (em massa), porém a contribuição é enorme quando o raciocínio leva em consideração o volume emitido. Proporcionalmente o  $CO_2$  e o  $CH_4$  apresentam resultados piores, pois as emissões (em massa) já foram superiores às emissões do  $N_2O$  e quando esta metodologia for aplicada para o cálculo de volume emitido, o volume será proporcionalmente maior.

Ainda em relação às análises de  $N_2O$ , os cartuchos de carvão ativo coletados ao término do período de cada amostragem foram submetidos à extração em banho de ultrassom por dez minutos em diclorometano a baixa temperatura. A análise química dos extratos por cromatografia de fase gasosa apresentou a qualificação dos seguintes compostos pelo uso de padrões e serão apresentadas nas tabelas a seguir (n-Paraffin Mix C5 a C15 Supelco 44585-U, com calibração entre 0,5 a 5,0 ml  $L^{-1}$ ) e esta qualificação foi realizada pela biblioteca espectral NIST do espectrômetro de massas.

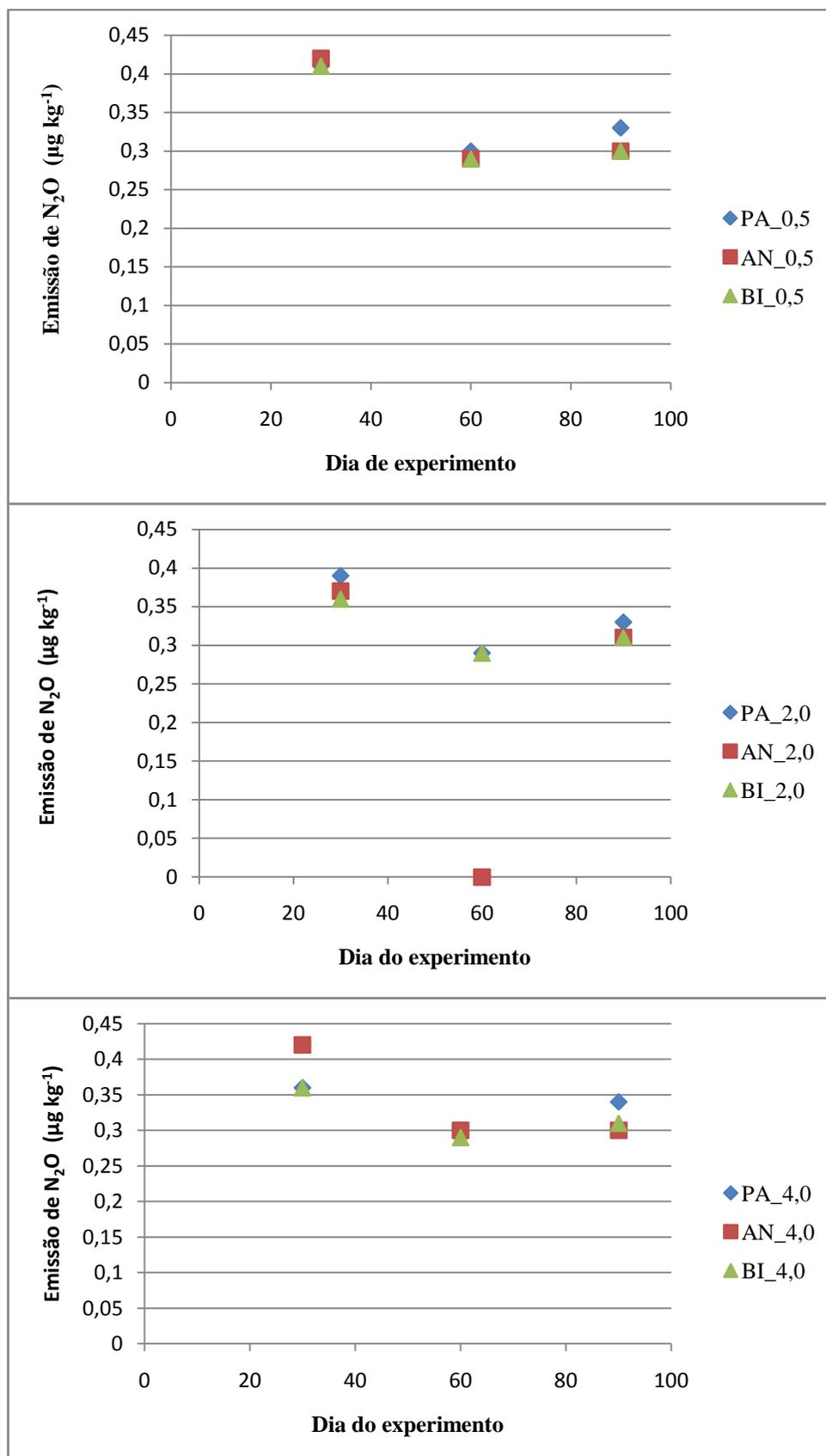


Figura 27 - Emissão de  $N_2O$  no experimento anaeróbio

A Tabela 21 apresenta a evolução da concentração de COV adsorvida no cartucho ao longo do teste. Em relação ao C10, os experimentos bioestimulados apresentaram maiores valores de emissão de COV, sobretudo na primeira tomada de amostra aos 30 dias de experimento. O experimento BI\_4,0 mostrou maior emissão deste hidrocarboneto. A ausência de decano nos cartuchos amostrados após 90 dias de tratamento pode ser explicada pela dificuldade na volatilização do decano e possibilidade de conversão deste em hidrocarbonetos mais leves, embora as condições físicas não sejam tão favoráveis (SOLOMONS, 2001) ou pela tendência de formação de COV ocorrer na etapa inicial de tratamento .

O aparecimento de hidrocarbonetos mais leves que o decano foi observado em vários experimentos diferenciados. Avaliando-se os resultados encontrados nas amostras dos processos abióticos, verifica-se que há emissão da maioria dos hidrocarbonetos testados salvo o C8 e C9 para os experimentos PA\_4,0 aos 30 dias e PA\_0,5 aos 60 dias de tratamento. Sistemas menos concentrados podem facilitar a saída dos hidrocarbonetos por volatilização (SOLOMONS, 2001), podendo serem mais adequados para o crescimento microbiano e não apresentar toxidez como em teores mais altos.

Um questionamento é criado com o aparecimento de emissões em sistemas abióticos: ou ocorrem conversões espontâneas de hidrocarbonetos maiores em menores ou o processo de esterilização dos sistemas realizado inicialmente foi ineficiente e os valores apresentados aqui serão próximos aos obtidos nos reatores para verificação da atenuação natural. Neste momento será discutida a pertinência do primeiro questionamento. A questão relacionada ao processo de esterilização de solos é bastante discutida na literatura. Autores como Sá Leitão et al. (2007) mostram em seus estudos que a esterilização de solos é extremamente dificultada pelo rápido crescimento microbiano durante o próprio tratamento de esterilização. Desta maneira, a utilização do termo esterilização torna-se indevida e o termo redução da população microbiana talvez seja mais correto. Por questão de padronização foi mantida a sigla PA (processo abiótico).

Desta forma escolheu-se reunir dois métodos já discutidos na literatura: aplicação de azida de sódio e posterior autoclavagem do solo para evitar a recontaminação do mesmo. Estas duas técnicas foram escolhidas dentre outras, tais como radiação não ionizante (Sá Leitão et al. 2007). A redução da população microbiana do solo foi efetuada antes da adição dos compostos utilizados para acerto de pH para evitar a variação do mesmo durante o processo.

Tabela 21 – Emissão de COV no experimento anaeróbio

		Emissão de COV ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )				
		C6	C7	C8	C9	C10
<b>PA_0,5</b>		4,30	1,79	1,75	1,85	2,26
<b>PA_2,0</b>	30 dias	31,35	11,37	10,33	9,15	2,29
<b>PA_4,0</b>		1,03	0,43	0,00	0,00	2,25
<b>PA_0,5</b>		0,00	0,00	0,00	0,00	2,05
<b>PA_2,0</b>	60 dias	3,01	1,16	1,14	1,16	2,19
<b>PA_4,0</b>		4,60	1,75	1,71	1,75	2,08
<b>PA_0,5</b>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>PA_2,0</b>	90 dias	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>PA_4,0</b>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>AN_0,5</b>		17,72	6,65	1,55	1,59	2,20
<b>AN_2,0</b>	30 dias	36,23	13,07	4,76	4,47	2,13
<b>AN_4,0</b>		30,74	10,91	3,75	4,04	2,20
<b>AN_0,5</b>		2,84	0,00	0,00	0,25	2,20
<b>AN_2,0</b>	60 dias	3,01	0,00	0,00	0,00	2,25
<b>AN_4,0</b>		4,60	0,00	0,00	0,00	2,08
<b>AN_0,5</b>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>AN_2,0</b>	90 dias	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>AN_4,0</b>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>BI_0,5</b>		17,72	1,74	1,70	1,74	1,97
<b>BI_2,0</b>	30 dias	33,86	11,43	12,59	12,94	2,21
<b>BI_4,0</b>		57,44	17,77	18,43	16,72	2,07
<b>BI_0,5</b>		10,71	0,64	0,64	0,65	2,00
<b>BI_2,0</b>	60 dias	104,30	1,07	1,06	1,08	1,97
<b>BI_4,0</b>		19,62	1,41	1,38	1,41	2,10
<b>BI_0,5</b>		0,47	0,22	0,23	0,23	2,11
<b>BI_2,0</b>	90 dias	0,00	0,00	0,16	0,15	2,13
<b>BI_4,0</b>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Vários aspectos podem ser levantados para a ineficácia da esterilização: a dificuldade para o vapor úmido penetrar o solo pela compactação que o mesmo apresentava, a facilidade de recontaminação durante a manipulação do solo e a provável contaminação microbiológica causada pelo próprio óleo diesel contaminante.

Os experimentos para verificação de possíveis remediações nas condições naturais do solo (sem estímulo por adição de nutrientes) apresentaram as emissões que também estão demonstradas na Tabela 21. Estas emissões são características do desprendimento de voláteis presentes ou resultado da conversão de compostos mais pesados. Não foram observadas emissões após 90 dias de experimento.

Avaliando-se a composição que apresentou maior taxa de emissão pode-se verificar que o C6 apresentou valores de emissão altos para os experimentos mais concentrados, logo no primeiro momento de coleta de amostras (30 dias após o início do teste). A possibilidade de conversão de óleo diesel em poluentes menos voláteis será discutida adiante. O processo de bioestimulação apresentou a maior taxa de emissão. Este resultado era esperado visto que ao solo foram adicionados nutrientes que tinham por objetivo favorecer a atividade microbiana. Nos experimentos bioestimulados houve maior taxa de emissão para C6, C7, C8 e C9 nos experimentos BI\_4,0 após 30 dias de início do experimento. O possível aumento da concentração destes pode ter sido resultado de reações de degradação do diesel pela ação dos micro-organismos ou em função de reações de conversão do diesel em moléculas leves. Como o processo bioestimulado apresenta as condições básicas para que a reação de degradação ocorra (temperatura, nutrientes e fontes de carbono para o método anaeróbio) é bem provável que estes compostos sejam oriundos de processos biológicos de tratamento.

Em relação aos hidrocarbonetos residuais no solo após o tratamento, este foi submetido à extração para posterior quantificação de hidrocarbonetos. Foram observados em todos os experimentos hidrocarbonetos que variavam entre 10 e 25 carbonos, porém a quantidade deles foi bem diferente em cada experimento. Poderia a presença destes compostos estar relacionada à taxa de degradação dos componentes contaminantes do solo. O perfil destes compostos pode ser explicado por duas hipóteses:

- Conversão de hidrocarbonetos presentes no diesel pelos micro-organismos presentes no solo. Neste caso haveria justificativa para diferentes perfis de compostos encontrados, nos diferentes experimentos;

- Conversão dos compostos com massa molecular já presente no diesel (neste caso o pentacosano) em moléculas de cadeia intermediária ou de massa menor (moléculas de menor massa molecular que o octadecano).

Analisando-se os resultados foi observado perfil semelhante entre os dois tratamentos efetuados: para os reatores AN e PA contaminados com 2,0 % de diesel apresentam maiores valores de compostos residuais. Já os menos concentrados em contaminantes (0,5%) apresentaram maiores quando comparados com os mais concentrados (4,0 %). Perfil diferenciado foi observado nos reatores BI onde os contaminados em 4,0 % apresentaram maiores valores de compostos remanescentes e reatores contaminados com 0,5% de diesel apresentaram menores valores.

Esta diferenciação pode estar relacionada com a taxa de degradação de hidrocarbonetos contidos no diesel e com o tipo de hidrocarboneto que está sendo degradado. Segundo Peters (2007), algumas substâncias presentes no petróleo e conseqüentemente nos derivados após seu processamento e/ou refino podem ser chamadas de marcadores biológicos (segundo a teoria orgânica de formação do petróleo) pela alta estabilidade observada no centro da cadeia molecular destas substâncias. Estes marcadores ou fósseis geoquímicos, que já estavam presentes na matéria orgânica depositada há milhares de anos, são utilizados para mapear as regiões de deposição, formação da rocha geradora, zona de migração secundária de petróleo e região de acumulação ou rocha reservatório. Não somente mapear, mas relacionar a qualidade do óleo presente, com a presença de determinados tipos de biomarcadores, pode-se estudar as condições geológicas a que passaram estes hidrocarbonetos hoje estudados (PETERS, 2007).

O estudo de biomarcadores tem permitido a empresas como PETROBRAS, PDVESA e BP, por exemplo, avaliarem melhor suas atividades de prospecção e adequação de técnicas de perfuração e produção a partir das informações geradas pelos estudos dos biomarcadores presentes no petróleo e/ou rochas. Os precursores dos biomarcadores da classe dos terpenóides ou isoprenóides foram sintetizados por micro-organismos e plantas a partir do metil butadieno. Reações químicas resultantes da polimerização do metil butadieno, desempenham funções específicas: desde participação como constituintes de membrana celular de organismos procariontes e eucariontes como a substância responsável pela fixação de carbono por algumas plantas e bactérias, como a clorofila. (PETERS, 2007). A Figura 28

mostra a formação do pristano e do fitano a partir do fitol, cadeia carbônica presente na molécula da clorofila. (PETERS, 2007).

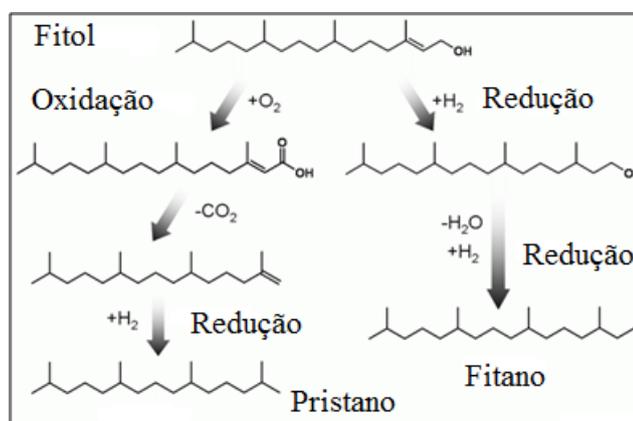


Figura 28. Formação do pristano e do fitano (biomarcadores de petróleo). Fonte: Peters (2007)

Os resultados dos hidrocarbonetos remanescentes no solo podem ser observados na Figura 29. Nela é possível verificar que os compostos com 17, 18 e 19 átomos de carbonos foram os mais encontrados nas análises. O fato de biomarcadores como pristano e fitano apresentarem 19 e 20 carbonos em suas estruturas respectivamente, justifica esta tendência apresentada pelos hidrocarbonetos encontrados no solo após o tratamento. Embora a Figura 29 apresente todos os resultados e conseqüentemente o perfil completo de compostos presentes no solo, não fica clara a relação de emissão de tratamentos diferentes (AN, PA e BI) para o mesmo teor de contaminante. Com este objetivo, foram efetuados gráficos onde o teor de contaminante foi constante. As Figuras 30, 31 e 31 mostram os perfis dos compostos residuais para experimentos contaminados com 0,5%, 2,0% e 4,0% respectivamente (contaminantes diesel B5). Analisando-se a Figura 30, pode-se observar que houve predominância de octadecano nos tratamentos PA<sub>0,5</sub> e BI<sub>0,5</sub> (aproximadamente  $1,6 \mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$  e  $1,2 \mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$ , respectivamente), porém este hidrocarboneto não foi encontrado no solo após o tratamento anaeróbico no tratamento AN<sub>0,5</sub>. Este resultado mostra-se incoerente, pois o esperado seria que neste tratamento a concentração residual de octadecano fosse maior do que a observada no experimento BI<sub>0,5</sub> e menor que no experimento PA<sub>0,5</sub>. Este fato sugere que a esterilização do sistema não foi efetiva e que a degradação no experimento PA possa ter sido maior do que a observada no experimento AN. Neste contexto, a interferência de outros parâmetros deve ser considerada tais como homogeneização do contaminante no solo (AN, PA e BI), homogeneização dos nutrientes nos experimentos BI, homogeneização da água adicionada no sistema e etc. Em relação aos demais hidrocarbonetos, houve tendência no

aumento da concentração residual de hidrocarbonetos à medida que a massa molecular do composto pesquisado se aproximava da massa dos biomarcadores de petróleo, fato justificado pela alta estabilidade destes compostos (PETERS, 2007).

A Figura 31 mostra o perfil para os experimentos contaminados com 2,0% de diesel B5. Este perfil foi semelhante ao anterior, sobretudo para o experimento PA\_2,0 que apresentou a maior concentração de heptadecano residual no solo. O experimento AN\_2,0 apresentou valor imediatamente inferior ao PA\_2,0 (teor de heptadecano), seguido do experimento BI\_2,0. Desta maneira, houve coerência nos residuais encontrados no solo para os experimentos contaminados com 2,0% de diesel B5. Este perfil foi repetido pelos demais compostos e novamente a estabilidade dos compostos biomarcadores explica a predominância de hidrocarbonetos de massa molecular próxima às dos compostos hepta, octa e nonadecano (PETERS, 2007).

A Figura 32 mostra perfil diferenciado. Nesta figura estão mostrados os residuais de hidrocarbonetos provenientes de experimentos contaminados com 4,0% de diesel B5. É possível observar que os compostos octadecano, heptadecano e nonadecano estão em maior número nos experimentos BI. Seguidamente a estes aparecem os experimentos PA e AN. O fato dos experimentos BI terem apresentado valor superior aos demais (em relação aos compostos mais estáveis) pode ser explicado pelo aumento da atividade microbiana nestes experimentos BI, que fazem com que a degradação ocorra prioritariamente nos compostos menos estáveis, ou seja moléculas de cadeia longa dentro da série estudada. Porém, também é possível observar baixos valores de moléculas leves (potencialmente menos degradadas em sistemas anaeróbios de tratamento) nos experimentos BI, fato que é justificado pelo alto potencia degradante frente aos demais tratamentos (AN e PA). Ao mesmo tempo, confirma-se esta afirmação com o teor de hidrocarbonetos leves nos experimentos AN e PA estarem maiores do que nos experimentos BI.

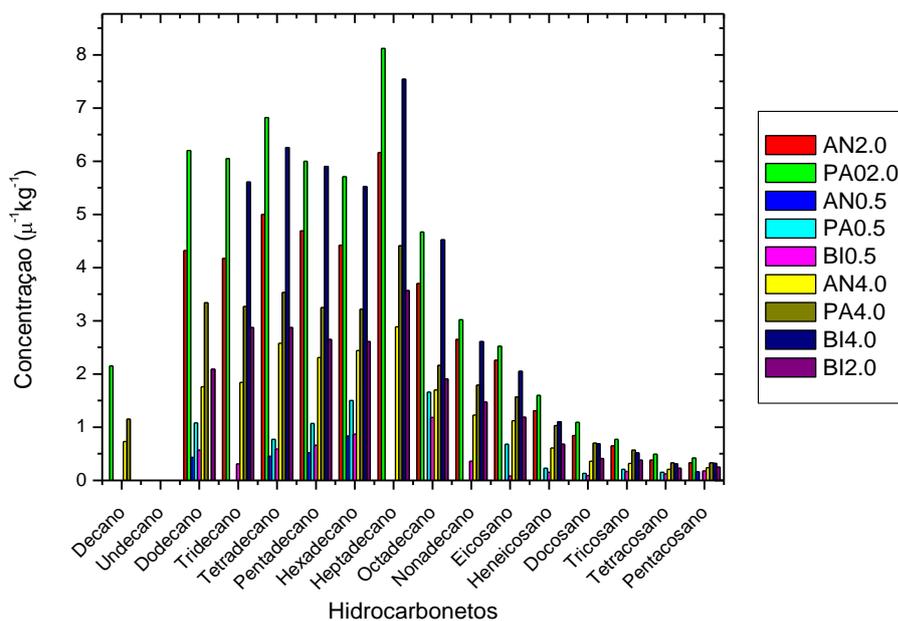


Figura 29 - Hidrocarbonetos residuais no solo após o processo de biorremediação anaeróbia

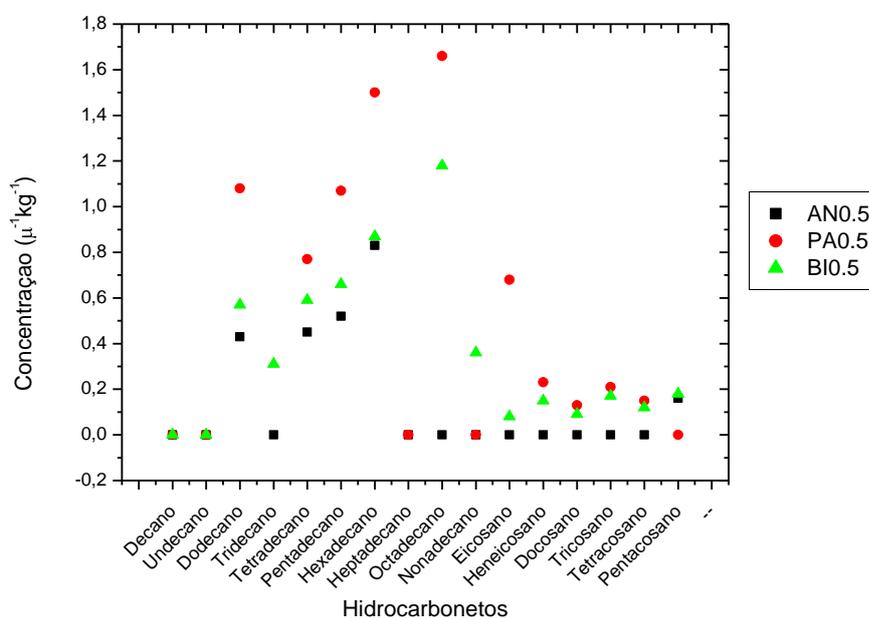


Figura 30 – Hidrocarbonetos residuais no solo após o processo de biorremediação anaeróbia (experimentos contaminados com 0,5% de diesel B5)

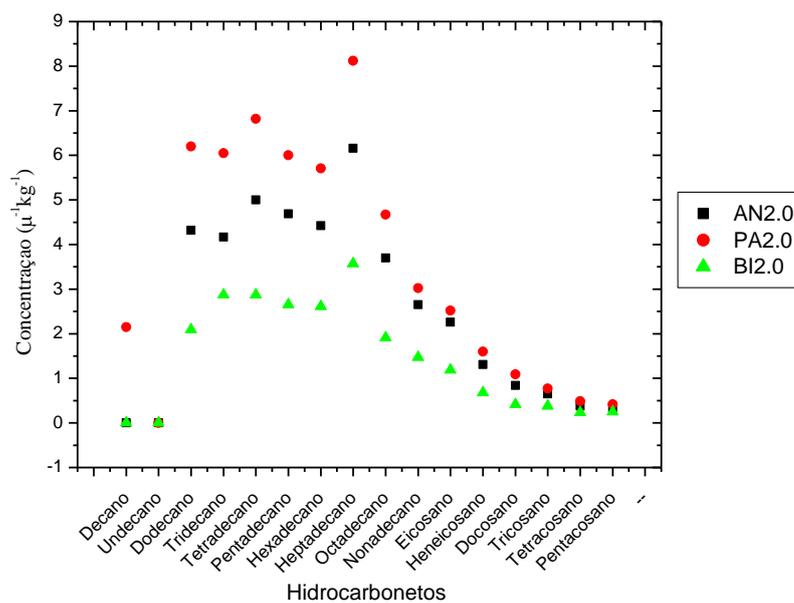


Figura 31 – Hidrocarbonetos residuais no solo após o processo de biorremediação anaeróbia (experimentos contaminados com 2,0% de diesel B5)

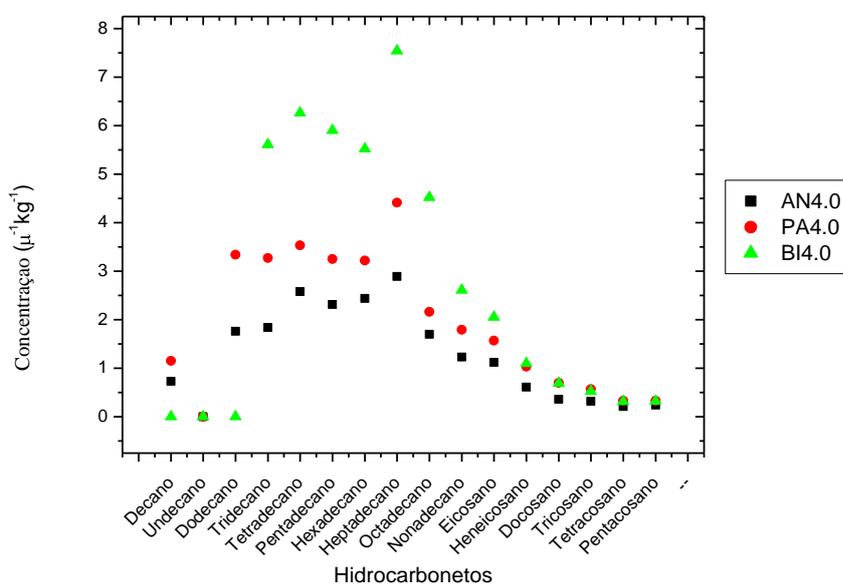


Figura 32 - Hidrocarbonetos residuais no solo após o processo de biorremediação anaeróbia (experimentos contaminados com 4,0% de diesel B5)

### 3.3.4 Resultado do teste aeróbio

Ao final do teste aeróbio (90 dias de experimento) o solo contaminado foi submetido à contagem microbiológica para verificação da população de micro-organismos e os resultados estão dispostos na Tabela 22.

O resultados dos testes microbiológicos mostram que a esterilização foi eficiente nos experimentos PA conforme consta na Tabela 22, embora a presença de fungos não tenha sido nula. Em relação ao processo de bioestímulo, verifica-se que o procedimento de adição de nutrientes promoveu o aumento da contagem de micro-organismos nos experimentos BI com razão de 6,9 para o experimento com 0,5%, 4,8 para o experimento de 2,0 % e 4,1 para o experimento de 4,0 %, quando compara-se os experimentos BI e AN (razão BI/AN).

Tabela 22- Contagem de micro-organismos ao final do teste aeróbio

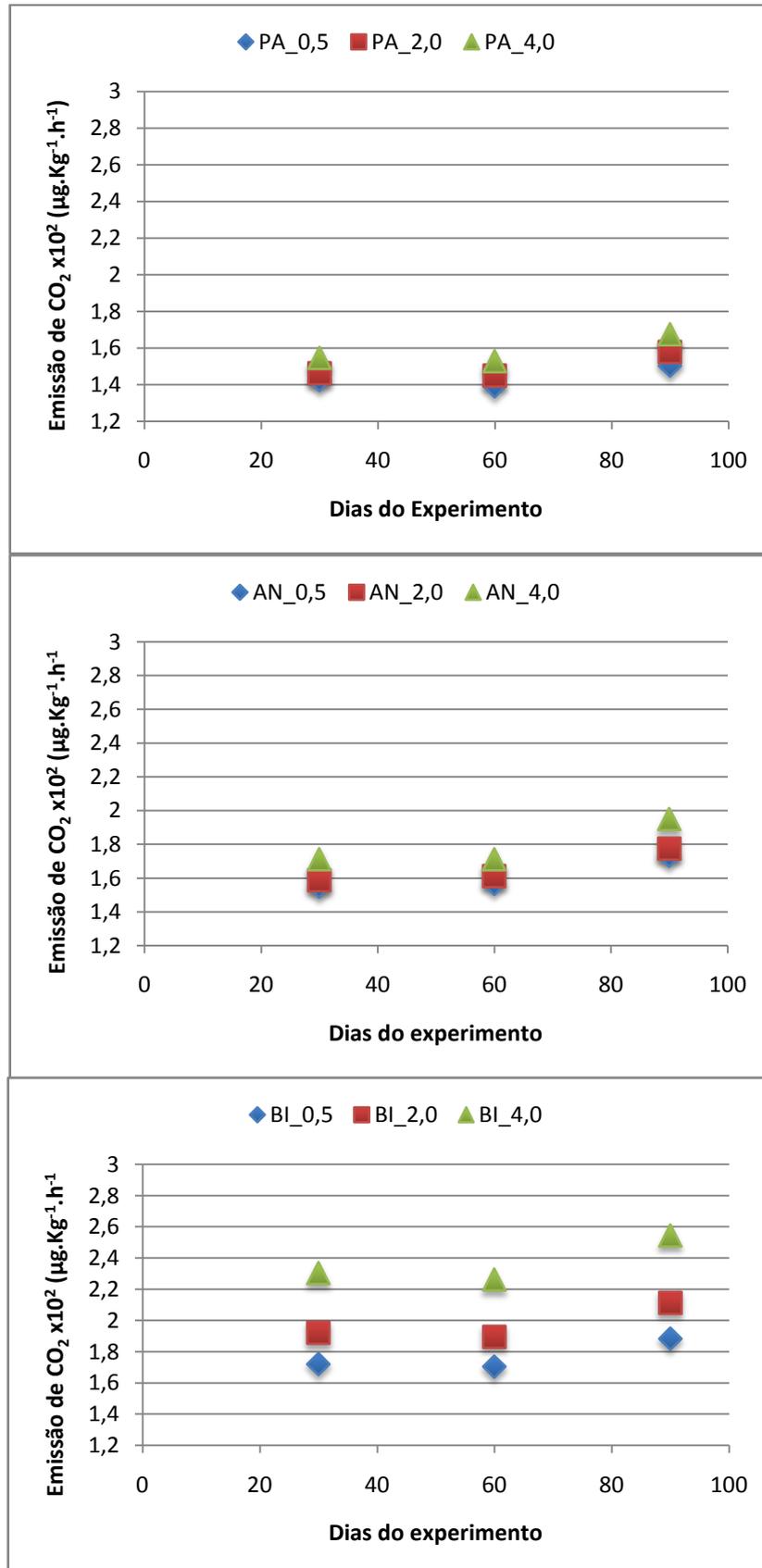
	<b>Bactérias (UFC/g)</b>	<b>Fungos (UFC/g)</b>
PA_0,5	0	50
PA_2,0	0	0
PA_4,0	0	0
AN_0,5	6400	100
AN_2,0	7900	350
AN_4,0	25400	300
BI_0,5	44000	9000
BI_2,0	38000	5000
<b>BI_4,0</b>	<b>103500</b>	<b>0</b>

Estes resultados demonstram que a população de micro-organismos deve favorecer a degradação nos experimentos BI e impedir ou dificultar a degradação nos experimento PA. O controle microbiológico não é o único parâmetro que deve ser acompanhado para verificação da taxa de degradação de poluentes. Outros aspectos devem ser levados em consideração tais como o teor de água no sistema, a homogeneização do poluente no solo a ser remediado, o teor de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> no meio que atuam como fatores inibidores de degradação microbiana, o potencial de quebra química independentemente da presença de micro-organismos entre

outros. De todos os aspectos ditos aqui, o que apresenta maior relevância é para a manutenção da degradação microbiana é a presença de fonte de carbono, já que o ambiente pobre em oxigênio obriga os micro-organismos presentes a procurarem outras fontes de energia (ACTON & BACKER, 1992). Este experimento anaeróbio não atingiu a temperatura termofílica de maior ativação dos micro-organismos presentes (TORTORA et al., 2005), o que sugere que a atividade microbiana no experimento foi aquém da desejada.

Analisando-se a concentração de CO<sub>2</sub> formada no teste aeróbio, pode-se dizer que houve tendência no aumento das emissões à medida que o tempo foi passando. A Figura 33 mostra as emissões observadas. O primeiro gráfico da Figura 33 mostra as emissões provenientes dos experimentos PA. Neste não é possível observar decréscimo de emissão aos 60 dias de experimento (comparativamente ao valor obtido em 30 dias), porém aos 90 dias de experimento é possível observar aumento de aproximadamente 8% (comparativamente ao valor obtido em 30 dias). Houve discreto aumento das emissões em diferentes tratamentos, para o mesmo período analisado. A relação entre o aumento do teor de contaminantes e o impacto nas emissões será avaliado no estudo estatístico descritivo através da análise de elos ou índices circulares.

Para os experimentos AN o perfil é semelhante (quando a comparação é feita em tempos diferentes de experimento) , porém houve aumento na diferença encontrada entre experimentos para o mesmo tempo. Como exemplo podem-se citar os dados aos 90 dias onde o experimento PA<sub>4,0</sub> apresenta emissão de aproximadamente 250 µg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e o experimento PA<sub>0,5</sub> mostra emissão de aproximadamente 190 µg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Nestes três gráficos presentes na Figura 33, há predominância de emissão nos experimentos bioestimulados, fato que corrobora os resultados da contagem microbiológica, porém os dados referentes aos experimentos PA não coincidem com os mesmos dados que informam ausência de micro-organismos no meio. Desta maneira, estas emissões poderiam ser explicadas por processos espontâneos que em nada se relacionam com o processo de biorremediação efetuado.

Figura 33 – Emissão de CO<sub>2</sub> no experimento aeróbio

Em relação às emissões de metano, mostradas na figura 34, pode-se observar que os valores destas variaram razoavelmente, principalmente quando comparados com os valores obtidos pelo tratamento anaeróbico. Analisando-se as emissões no gráfico referente às emissões dos experimentos PA, pode-se descrever dois momentos distintos: que houve inversão no valor das emissões, pois era previsto que os experimentos mais concentrados emitiram mais GEE, porém o experimento menos concentrado emitiu mais GEE do que os outros dois. Depois disto, o sistema respondeu de acordo com a quantidade de contaminantes presente: PA\_4,0 emitiu mais GEE que PA\_2,0.

Novamente as emissões nos experimentos PA indicam que estas emissões foram independentes do tratamento de biorremediação efetuado. Analogamente à análise de emissão de CO<sub>2</sub>, os experimentos PA sofreram processo de esterilização e as contagens microbiológicas ao final do teste revelaram ausência de bactérias e contagem de fungos de 50UFC/g. Estas emissões provavelmente são provenientes de outros processos anteriormente descritos (na discussão dos resultados das emissões de CO<sub>2</sub>).

Em relação aos experimentos AN, houve resposta diretamente proporcional ao tipo de experimento e ao teor de contaminantes presentes em cada. Desta forma, pode-se perceber que as emissões nestes tratamentos experimentais foram independentes e seguiram a ordenação indicada pela concentração de seus contaminantes. Estatisticamente falando, o estudo dos índices circulares indicará se a relação é diretamente proporcional ou outro parâmetro influencia esta emissão observada.

Por fim, os experimentos BI indicam repetição de tendências, porém com valores absolutos levemente maiores que nos experimentos AN. Isto se deve ao fato de o sistema bioestimulado propiciar degradações mais efetivas que o sistemas anaeróbico e o mecanismo de quebra ser mais efetivo no tocante à degradações de moléculas de cadeia curta. A estatística descritiva irá verificar a relação entre a concentração de contaminantes e as emissões através do estudo dos índices circulares, tal qual nos experimentos relativos ao CO<sub>2</sub>.

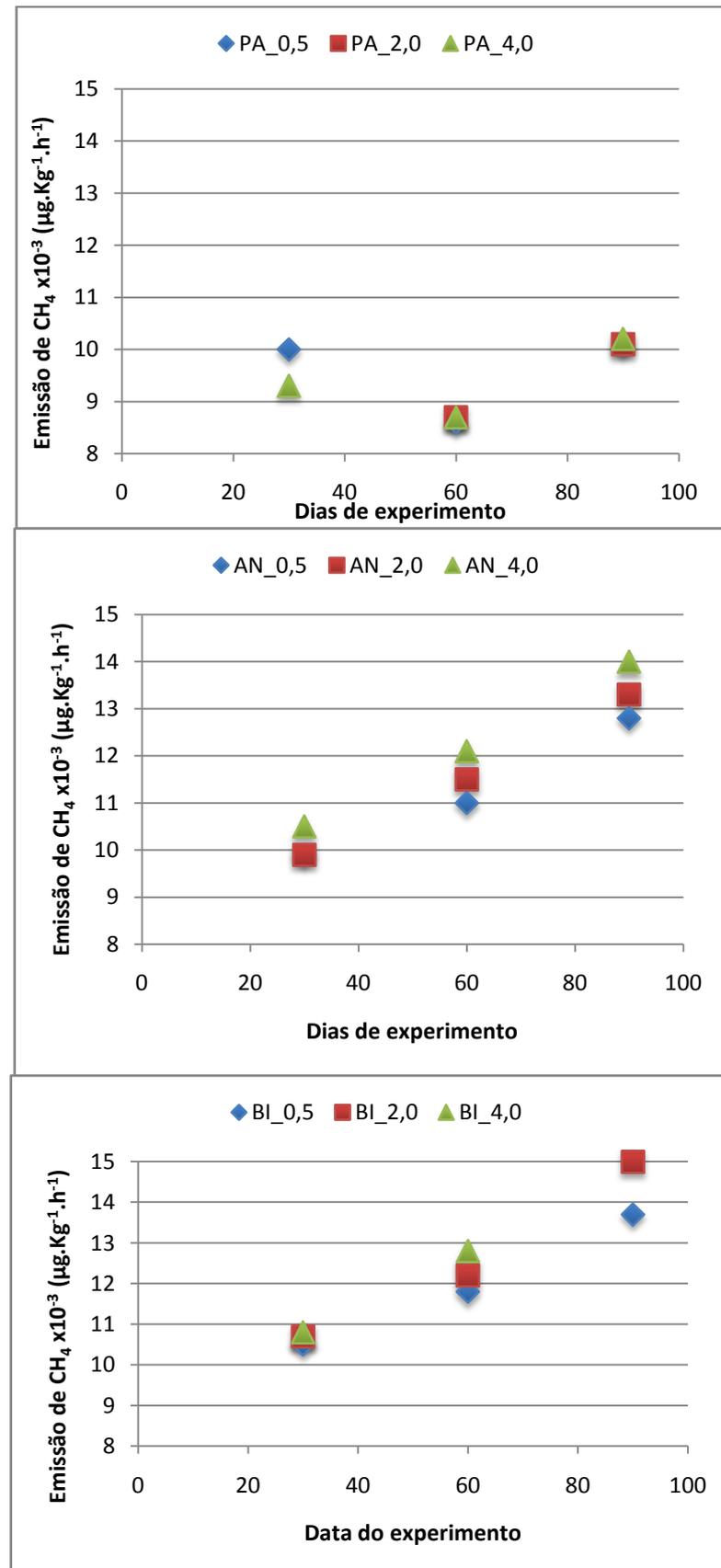
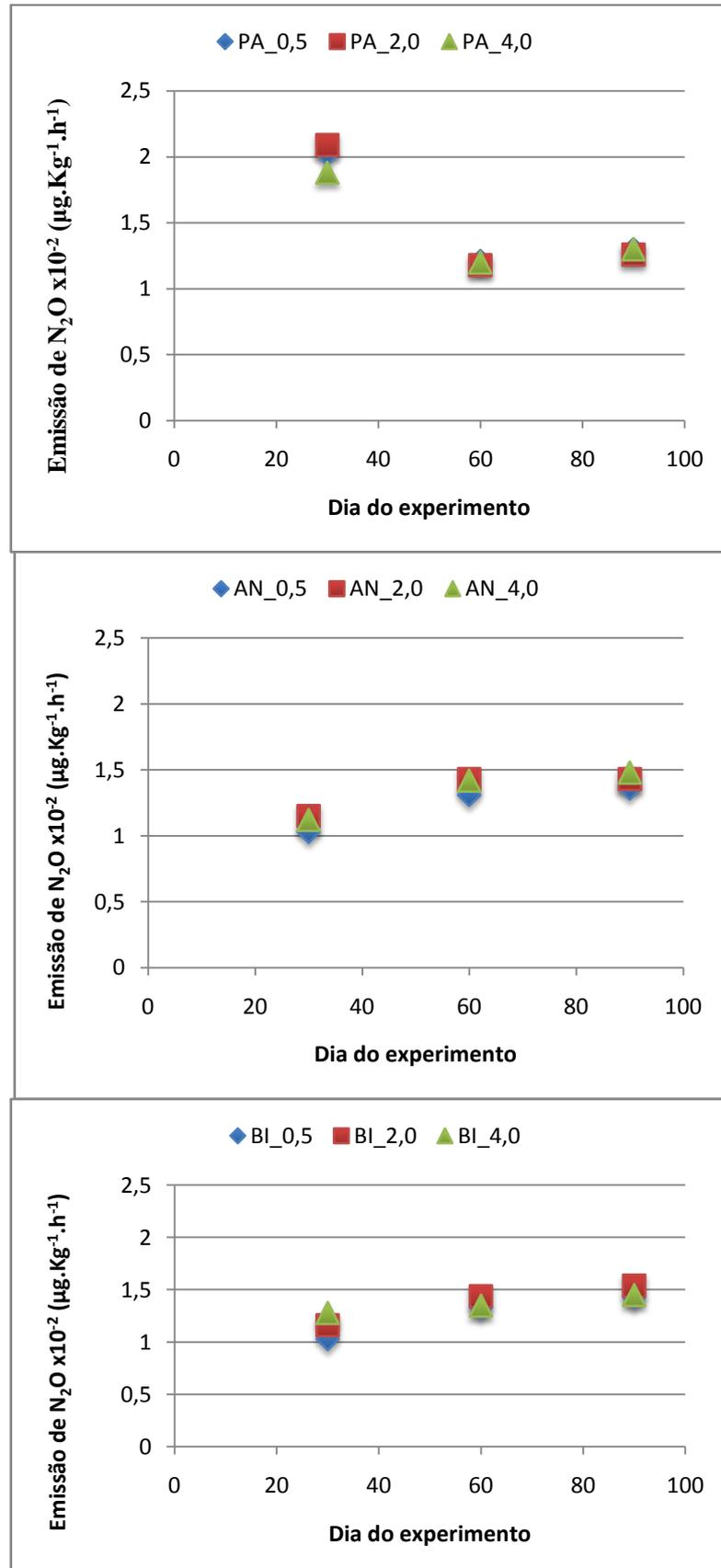


Figura 34 - Emissão de CH<sub>4</sub> no experimento aeróbio

A Figura 35 apresenta os resultados dos valores de emissão de  $N_2O$  ao longo do experimento aeróbio. Perfis diferenciados foram verificados com as emissões deste contaminante: para os experimentos PA, as amostras coletadas após 30 dias de experimentos mostraram maiores emissões que amostras coletadas após 60 e 90 dias de experimento. Isto pode ser explicado pelo fato de no início do tratamento o sistema sofrer maior influência do  $N_2O$  inserido nos reatores pela aeração dos mesmos (experimentos PA). Este efeito diminui à medida que o tempo do experimento avança e o próprio experimento começa a emitir GEE. Este fato não ocorre nos demais tratamentos, que mostram aumento das emissões à medida que o tempo de experimento vai passando. Este efeito é mais efetivo nos experimentos BI onde a diferença entre o BI\_0,5 e o BI\_4,0 para o mesmo tempo de exposição do solo ao contaminante.

A formação de  $N_2O$  está baseada em alguns processos metabólicos que dependem basicamente do tipo de contaminante que está sendo tratado, o tipo de micro-organismo degradante, e, se o mecanismo for via catálise enzimática, o tipo de enzima que estará presente no meio reacional. Desta forma, avaliar a formação de  $N_2O$  sem conhecimento prévio do tipo de micro-organismo presente e sem a rota catalítica detalhadamente descrita, deixa o estudo das emissões de  $N_2O$  sem embasamento teórico (JAIN et al., 2011).

A natureza estufa do  $N_2O$  está baseada na retenção de energia nas ligações químicas entre nitrogênio e oxigênio da molécula de  $N_2O$ . Desta maneira, a energia retida na estrutura do se assemelha à energia retida na estrutura do  $CO_2$  e do  $CH_4$ , porém notadamente menor (SOLOMONS, 1996). A ordem de energia retida nas estruturas dos GEE segue a ordenação  $N_2O < CO_2 < CH_4$ , onde o metano apresenta maior característica de reter a energia pela característica das duas ligações duplas carbono-oxigênio. Como a própria indústria do petróleo promove a emissão de  $CH_4$  em vários processos, sobretudo no processo de perfuração (THOMAS, 2004), o  $CO_2$  têm sido visto como o GEE mais nocivo por ser produto da queima de combustíveis fósseis. O  $N_2O$  embora tenha característica estufa, não é gerado na indústria do petróleo, tem o valor mais baixo de retenção de energia e se AA em baixas concentrações na atmosfera (JAIN et al., 2011).

Figura 35 - Emissão de  $N_2O$  no experimento aeróbio

### 3.3.5 Avaliação das emissões de COV em solos contaminados por diesel e tratados por biorremediação aerada.

O experimento aeróbio forneceu a emissão de diversos COV ao longo de todo o processo. Estes experimentos foram realizados em momentos diferentes (quando comparados com o estudo de emissão de COV pelo método anaeróbio de tratamento). Enquanto no método anaeróbio não foi possível determinar a emissão de C5, C11 e C12 por falta de padrão disponível na época do experimento, estas quantificações puderam ser feitas no momento de quantificação do COV no método aeróbio de tratamento (o laboratório da Faculdade de Tecnologia Ambiental da UERJ – Campus Resende já possuía os padrões naquele momento). Os resultados estão expressos em concentração de COV por massa de solo por tempo e os isômeros foram agrupados pelo número de carbonos em suas estruturas moleculares. A Figura 36 mostra os COV agrupados por concentração de contaminante nos três tratamentos efetuados e mostra as emissões após 30 dias de experimento. Não houve emissão de COV nos Em relação às emissões de COV C5, houve predominância em todos os experimentos em detrimento das emissões de COV mais pesados. Em relação a estes mais pesados que C5, os compostos C10 apresentaram maiores emissões quando em comparação com o grupo de COV de C6 a C12. Foi perceptível a influência da concentração de contaminante nas emissões de C5, porém não houve modificação significativa nos resultados deste COV em outros tratamentos experimentais (sob influência da concentração de diesel B5 contaminante).

Houve emissão de COV nos experimentos PA, o que mostra que a influência da biorremediação nestas emissões não foi significativa. A possibilidade de persistência de micro-organismos no solo após o processo de esterilização do mesmo deve ser levada em consideração e esta presença pode ter sido responsável pela remediação do contaminante presente e consequentemente o aparecimento de COV. Outra possibilidade é a quebra molecular de compostos mais pesados em moléculas leves. Os COV C5 poderiam ser originados de quebras moleculares de hidrocarbonetos da fração diesel contaminante do solo, porém a discussão sobre esta possibilidade em função do ambiente químico favorável será realizada adiante. Como a contagem microbiológica destes experimentos foi zero (conforme tabela 22), a possibilidade de quebra molecular de compostos pesados deve ser considerada. Em relação aos experimentos BI, estes apresentaram maiores emissões do composto mais leve (C5) e a diferença de emissões do mesmo COV deve-se às diferentes concentrações de contaminantes no solo. O perfil de emissão apresentado pelos experimentos BI seguiu a

mesma tendência dos experimentos PA e AN, onde o C10 apresentou os maiores valores de emissão após o valor de emissão de C5.

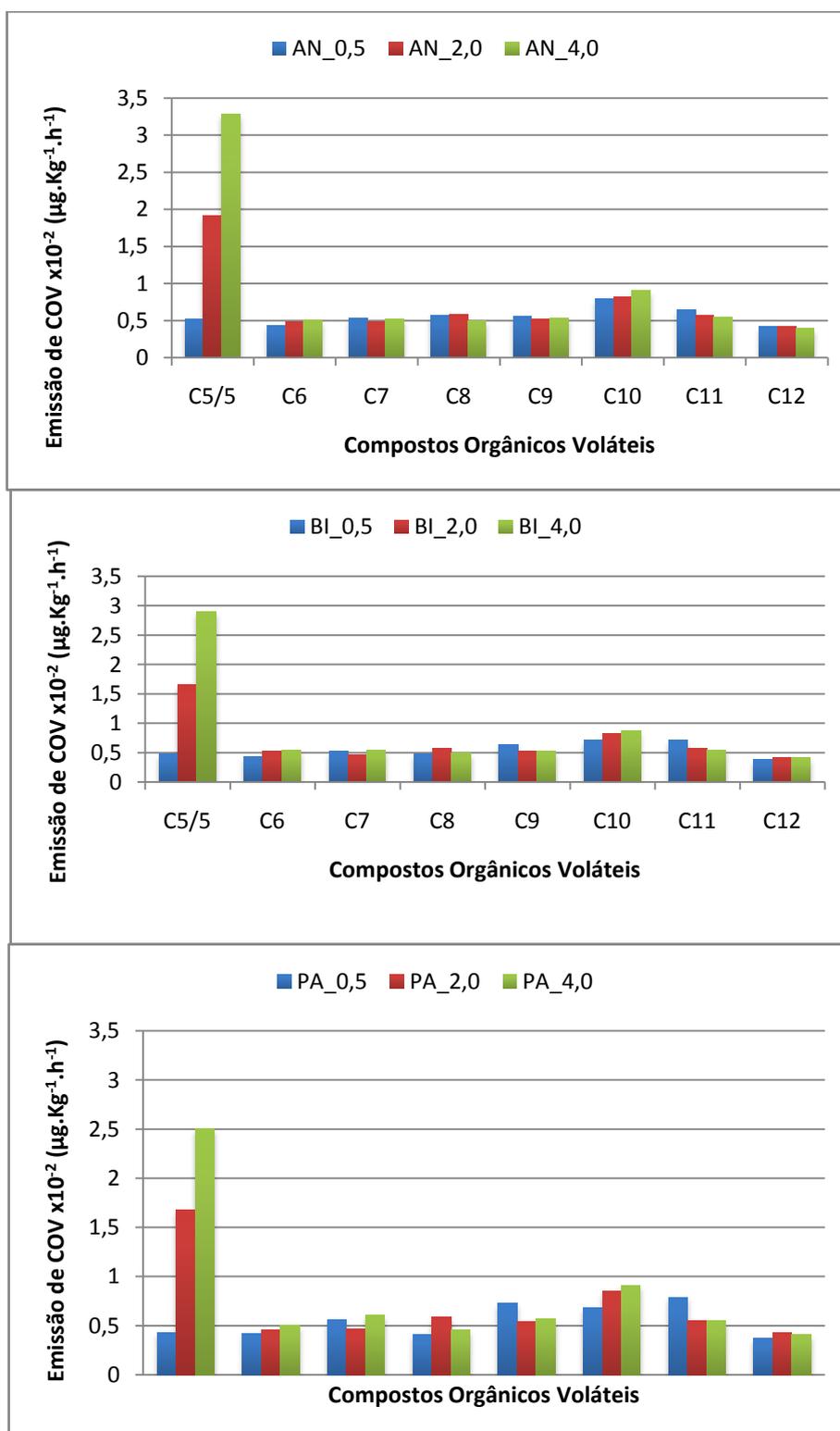


Figura 36 – Emissão de COV por tratamento experimental durante experimento aeróbio

A Figura 37 mostra as emissões de C5 em todos os experimentos aos 30, 60 e 90 dias de tratamento. É possível observar o crescimento das emissões de C5 ao longo do tempo em todos os tratamentos experimentais, o que mostra a influência do tempo na formação deste COV. Esta formação pode ser originada de degradação de hidrocarbonetos pesados componentes do diesel, porém pode ter sido originada de quebras de moléculas leves também da fração diesel. Conforme descrito por Díaz (2004) e Tortora et al. (2005), os processos aeróbios de tratamento apresentam degradação preferencial de moléculas de leves ou meio leves. Desta forma, a primeira suposição faz-se mais razoável para explicar a origem destas emissões.

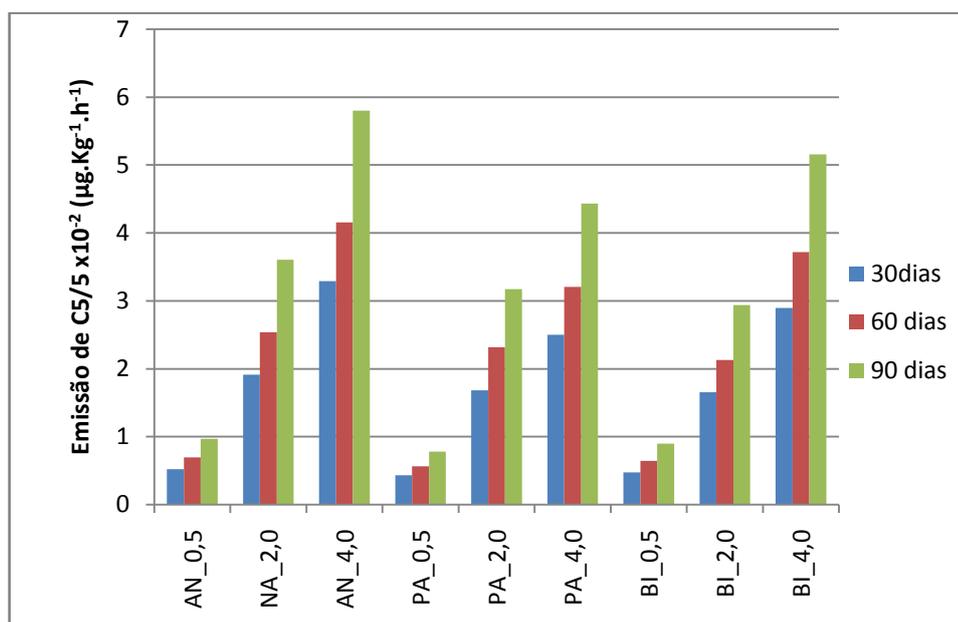


Figura 37 – Emissões de C5 por experimento durante todo o teste aeróbio

A Figura 38 mostra todos os gráficos das emissões de COV C6 até COV C8 e a figura 39 mostra os gráficos das emissões de COV de C9 a C11. Em todos eles não se observa a tendência observada no gráfico das emissões de C5. Isto sugere que a formação de C5 foi preferencial e que variou com o tempo e a concentração de contaminante no solo, ao contrário das demais emissões que se mostraram independentes do tempo e da concentração do contaminante no solo. Algumas oscilações puderam ser observadas, porém não foi configurada tendência tal qual para as emissões de C5.

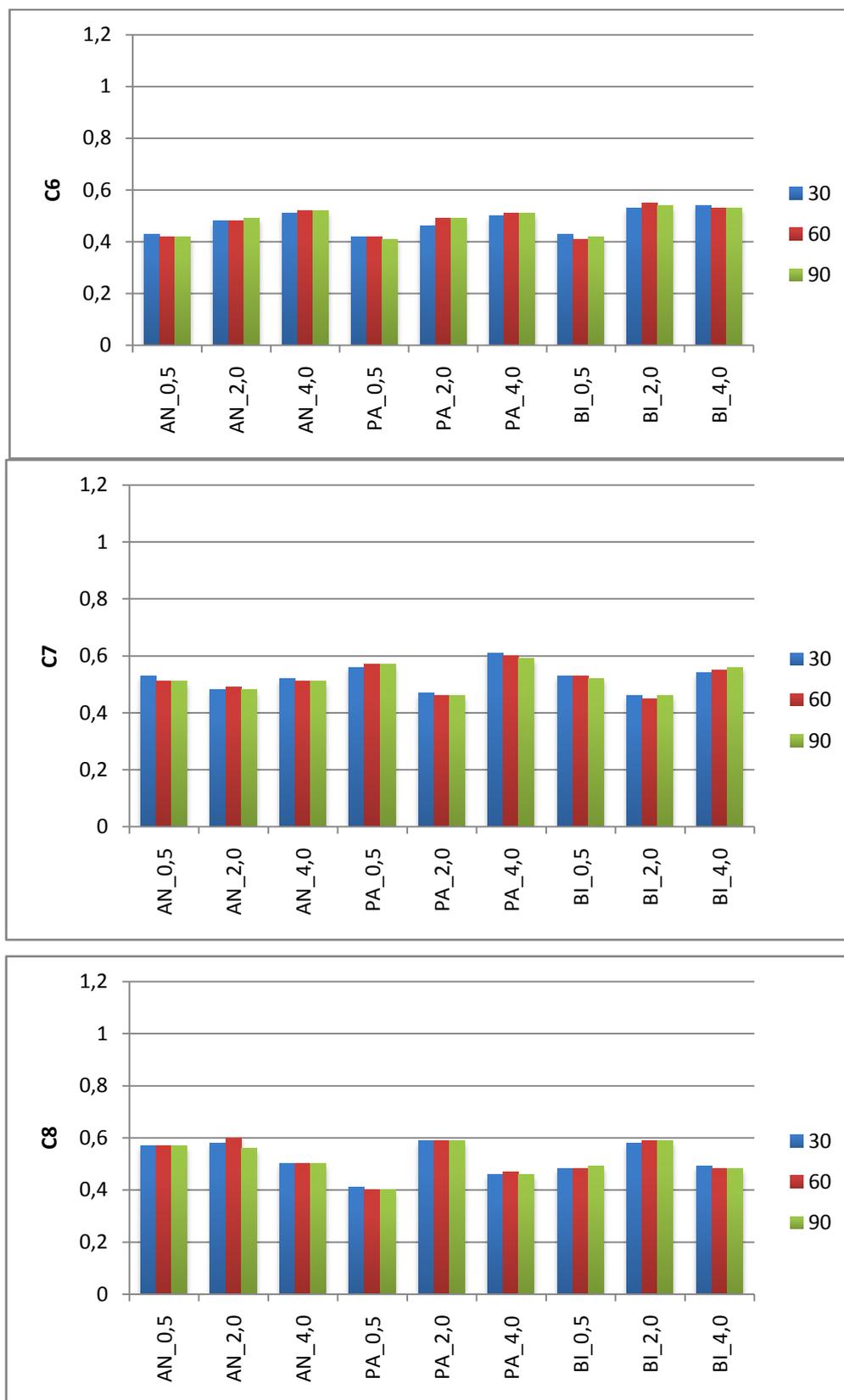


Figura 38 – Emissões de todos os COV (C6 a C8) durante experimento aeróbio (eixo X = experimentos e eixo y = emissões  $\times 10^{-2}$  ( $\mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ))

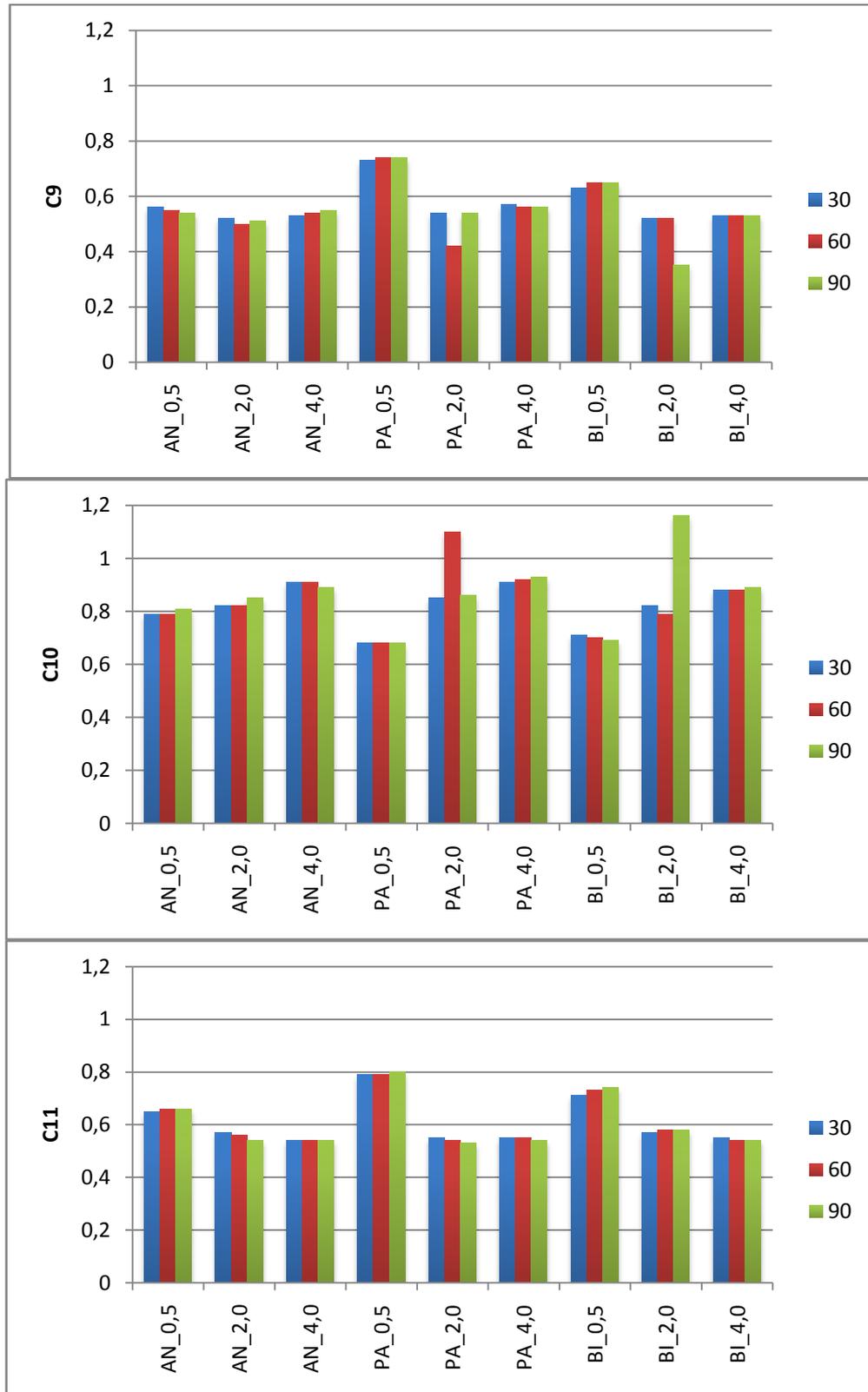


Figura 39 - Emissões de todos os COV (C9 a C11) durante experimento aeróbio (eixo X = experimentos e eixo y = emissões  $\times 10^{-2}$  ( $\mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ))

### 3.3.6 Avaliação de compostos remanescentes no solo após o tratamento aeróbio.

O solo contido nos reatores após o término do processo de biorremediação foi submetido à extração segundo método descrito no item 2.5 para verificação da presença de hidrocarbonetos. A Figura 40 mostra os hidrocarbonetos remanescentes encontrados após 90 dias de tratamento. Esta tabela apresenta os hidrocarbonetos que foram quantificados segundo método descrito no item 2.7 (para hidrocarbonetos totais de petróleo). A Tabela 23 apresenta três grupos distintos de resultados: AN, PA e BI. Para os primeiros, pode ser observada alta concentração de hidrocarboneto de alta massa molecular, porém presente somente nos solos dos experimentos AN\_0,5 (29,97 mg kg<sup>-1</sup> de tetracosano), AN\_2,0 (15,75 mg kg<sup>-1</sup> de eicosano e 31,05 mg kg<sup>-1</sup> de tetracosano ) e AN\_4,0 (13,75 mg kg<sup>-1</sup> de eicosano e 14,16 mg kg<sup>-1</sup> de heneicosano). Para os experimentos PA pode-se observar que os hidrocarbonetos remanescentes obedecem à concentração do contaminante presente: reatores contaminados com 4,0% de diesel apresentam maiores concentrações de hidrocarbonetos, fato que corrobora a ação de inibição de crescimento microbiano efetuado no início do processo (esterilização em autoclave e uso de azida de sódio).

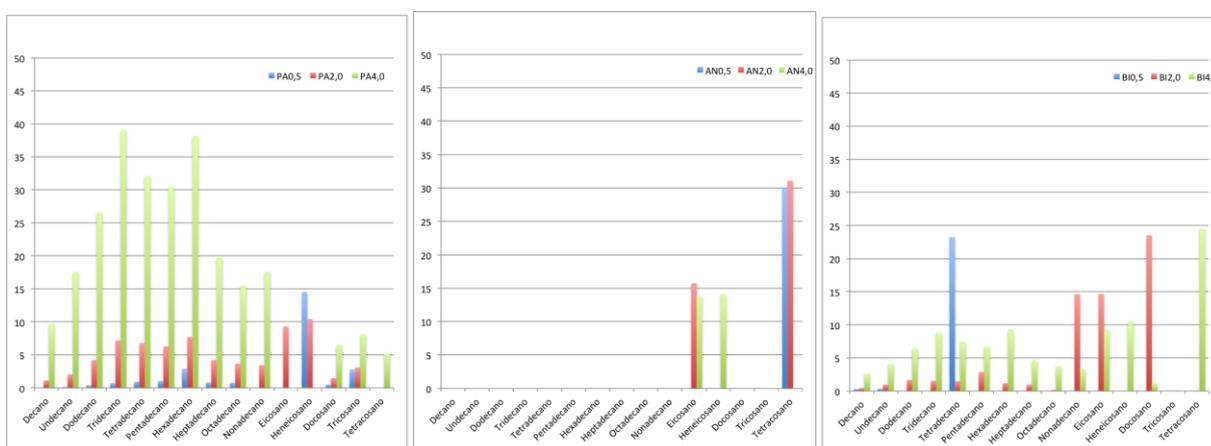


Figura 40 – Hidrocarbonetos residuais no solo após tratamento aeróbio. O eixo y mostra as concentrações de hidrocarbonetos em  $\mu\text{g kg}^{-1}$

Outro fato que deve ser observado é que se houve alguma degradação nestes experimentos, ela foi menos intensa nos hidrocarbonetos que apresentam entre 13 e 19 átomos de carbono, estruturas com massas moleculares próximas às das estruturas dos biomarcadores de petróleo (PETERS, 2007). Este fato não se repete nos reatores BI, que apresentam maiores taxa de degradação para os reatores menos concentrados (0,5%). Para os reatores com maior contaminação observa-se maior presença de compostos com 20 e 22 átomos de carbono

(também próximos da massa molar dos principais biomarcadores que apresentam em média, 17, 18 e 19 átomos de carbono, segundo Peters (2007)). Para o reator com maior contaminação foram encontrados valores dispersos em relação aos remanescentes: da mesma forma que os outros, foram observados compostos com 19 e 20 átomos de carbono, porém compostos mais leves (12 a 16 átomos de carbono) também foram encontrados em concentrações razoáveis (próxima de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O tetracosano aparece como hidrocarboneto de maior concentração em quase todos os reatores, salvo nos reatores AN e BI com menor nível de contaminação. Para os reatores AN\_4,0, PA\_4,0 e BI\_4,0, pode ser observada a seguinte distribuição: para o eicosano, o reator AN apresenta maior concentração que o reator BI, o que sugere maior degradação ou quebra molecular deste composto no reator BI\_4,0. Raciocínio parecido pode ser utilizado para o heneicosano. Em relação à comparação entre os experimentos, pode ser observado a presença onde se esperaria quase nenhuma atividade microbiana. Esta afirmação vale para os hidrocarbonetos pesquisados mais leves, pois os mais pesados não se encontram em altas concentrações comparativas à outros tratamentos, porém a possibilidade de quebra molecular de compostos pesados em hidrocarbonetos leves é plausível e quimicamente possível (SOLOMONS, 2001), embora as condições não sejam favoráveis segundo a Embrapa Solos.

Pela Figura 40 é possível observar que houve predominância de compostos residuais nos experimentos PA, o que mostra que nestes a degradação foi em escala menor do que nos outros dois experimentos. Os experimentos BI apresentaram concentrações de contaminantes em concentrações intermediárias aos experimentos AN e PA, o que mostra que a bioestimulação provocou degradação intermediária dos hidrocarbonetos presentes, aquém da esperada. O resultado obtido pelos solo dos experimentos AN, mostra que nestes a degradação foi maior, superando a ocorrida nos experimentos BI. Este fato pode ser explicados por duas vertentes distintas:

- Se o ambiente químico do experimento BI provocou menor degradação do que no experimento AN, isto pode ter ocorrido por falha na adição dos nutrientes nos experimentos BI (má homogeneização) e conseqüentemente queda na atividade microbiana;
- Maior homogeneidade do poluente no experimento AN, pelo fato de não terem recebido outros reagentes químicos além da água e do contaminante, o que facilitaria a dispersão do diesel no solo (nos experimentos AN) e dificultaria a dispersão do diesel nos experimentos BI;

- Estas duas observações ocorrendo juntas, fato que favoreceria a atividade nos AN e baixa atividade nos BI.

### **3.4. Tratamento estatístico descritivo dos resultados dos processos aeróbio e anaeróbio**

#### 3.4.1. Método Anaeróbio

A Tabela 23 apresenta as medidas de posição, variabilidade, valores padronizados e percentis da Curva Normal Padrão para CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O em experimentos PA, AN e BI para teor de contaminação 0,5%, 2,0% e 4,0%, respectivamente, nos períodos de 30, 60 e 90 dias. Foi observada pequena variabilidade em torno do valor médio (CV), intervalo de 0,66% e 6,20% para os resultados de emissão de CH<sub>4</sub>. Os percentis da Curva Normal Padrão para os períodos de 30, 60 e 90 dias para este composto tiveram comportamento semelhante para os experimentos PA para os teores de 0,5% e 2,0%, enquanto para 4,0%, a maior probabilidade de ocorrência foi em 30 dias. Este mesmo composto quando analisado para o experimento AN, as probabilidades mais expressivas ocorreram aos 30 dias. Se analisado em relação ao experimento BI, os maiores percentis foram para 90, 30 e 60 dias de tratamento para teores de contaminação de 0,5%, 2,0% e 4,0%, respectivamente.

Esta aleatoriedade da dispersão de probabilidade mostra que embora o experimento tenha apresentado resultados precisos, com pequenos erros, as interferências não podem ser descartadas pelo estudo estatístico efetuado. A justificativa para estas oscilações podem ser dadas pela baixa atividade microbiana no início do experimento e aumento ao longo do teste ou pela má homogeneidade do contaminante no solo, sobretudo para o experimento mais concentrado.

Em relação ao CO<sub>2</sub>, foi observada maior variabilidade (CV) em torno do valor médio e o intervalo observado foi de 2,68% e 16,05%. Analisando-se o experimento PA\_4,0, este foi o que apresentou maior variabilidade dentro dos experimentos PA.

Para os experimentos AN, verificou-se que embora as medianas tenham se mostrado próximas às médias calculadas, a variabilidade foi alta, mostrando que os resultados apresentaram erros em suas medidas. Este comentário é confirmado pelo alto valor do desvio padrão, sobretudo para o experimento AN\_4,0.

Tabela 23 - Dados para cálculo de coeficiente de variabilidade (CV), valores padronizados e percentis da curva normal padrão para GEE (método anaeróbio)

Emissão ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )			Md	$\bar{x}$	S	CV	Emissão Padronizada			Prob Normal			
CH <sub>4</sub>	30D	60D	90D			(%)	30D	60D	90D	30D	60D	90D	
PA0,5	2,20	2,42	2,08	2,20	2,24	0,14	6,20	-0,23	1,32	-1,09	41	91	14
PA2,0	2,13	2,25	2,04	2,13	2,14	0,09	4,15	-0,11	1,28	-1,17	46	90	12
PA4,0	2,20	2,08	2,12	2,12	2,13	0,05	2,21	1,36	-1,02	-0,34	91	15	37
AN0,5	2,26	2,05	2,15	2,15	2,15	0,08	3,95	1,23	-1,22	-0,01	89	11	50
AN2,0	2,29	2,19	2,14	2,19	2,21	0,06	2,81	1,35	-0,32	-1,03	91	38	15
AN4,0	2,25	2,08	2,10	2,10	2,14	0,08	3,57	1,40	-0,86	-0,55	92	20	29
BI0,5	1,97	2,00	2,11	2,00	2,03	0,06	2,81	-0,96	-0,41	1,38	17	34	92
BI2,0	2,21	1,97	2,13	2,13	2,10	0,10	4,84	1,09	-1,33	0,24	86	9	60
BI4,0	2,07	2,10	2,09	2,09	2,09	0,01	0,66	-1,36	1,01	0,35	9	84	64
Emissão ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )			Md	$\bar{x}$	S	CV	Emissão Padronizada			Prob Normal			
CO <sub>2</sub>	30D	60D	90D			(%)	30D	60D	90D	30D	60D	90D	
PA0,5	4,57	4,63	4,19	4,57	4,46	0,19	4,31	0,55	0,85	-1,40	71	80	8
PA2,0	4,46	4,82	4,23	4,46	4,50	0,24	5,40	-0,17	1,30	-1,13	43	90	13
PA4,0	5,88	4,16	4,36	4,36	4,80	0,77	16,05	1,41	-0,83	-0,58	92	20	28
AN0,5	4,61	4,91	4,69	4,69	4,74	0,13	2,68	-1,00	1,37	-0,37	16	91	36
AN2,0	5,75	5,52	4,54	5,52	5,27	0,52	9,94	0,91	0,48	-1,39	82	68	8
AN4,0	4,86	5,67	4,37	4,86	4,97	0,53	10,73	-0,20	1,31	-1,11	42	91	13
BI0,5	4,56	5,00	4,36	4,56	4,64	0,27	5,77	-0,30	1,35	-1,05	38	91	15
BI2,0	5,40	5,06	4,43	5,06	4,97	0,40	8,08	1,09	0,24	-1,33	86	59	9
BI4,0	5,31	5,15	4,49	5,15	4,98	0,36	7,16	0,93	0,46	-1,39	82	68	8
Emissão ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )			Md	$\bar{x}$	S	CV	Emissão Padronizada			Prob Normal			
N <sub>2</sub> O	30D	60D	90D			(%)	30D	60D	90D	30D	60D	90D	
PA0,5	0,41	0,30	0,33	0,33	0,34	0,05	13,35	1,37	-1,00	-0,37	91	16	36
PA2,0	0,39	0,29	0,33	0,33	0,34	0,04	12,22	1,29	-1,14	-0,15	90	13	44
PA4,0	0,36	0,30	0,34	0,34	0,33	0,03	7,81	1,07	-1,34	0,27	86	9	61
AN0,5	0,42	0,29	0,30	0,30	0,34	0,06	18,63	1,41	-0,79	-0,62	92	21	27
AN2,0	0,37	0,00	0,31	0,31	0,23	0,16	71,73	0,90	-1,39	0,49	82	8	69
AN4,0	0,42	0,30	0,30	0,30	0,34	0,06	17,98	1,41	-0,71	-0,70	92	24	24
BI0,5	0,41	0,29	0,30	0,30	0,33	0,06	16,93	1,41	-0,75	-0,66	92	23	25
BI2,0	0,36	0,29	0,31	0,31	0,32	0,03	8,95	1,37	-1,00	-0,37	91	16	35
BI4,0	0,36	0,29	0,31	0,31	0,32	0,03	9,06	1,35	-1,05	-0,30	91	15	38

Os percentis da curva padrão apresentaram aleatoriedade de valores, o que mostra a pequena robustez destes dados. Fato semelhante mostrou-se para os experimentos BI, onde os valores de variabilidade foram altos embora a mediana tenha se mostrado próxima da média calculada. Novamente a distribuição de probabilidades da curva padrão apresentou oscilações aleatórias. Notadamente os valores encontrados para a descrição estatística das emissões de CO<sub>2</sub> mostrou-se como resultados pouco precisos, altos erros e pequena robustez.

Para análise estatística descritiva das emissões de N<sub>2</sub>O, os dados mostraram-se antagônicos. Em relação aos desvios padrão pode-se dizer que os dados apresentaram baixos erros e alta robustez (confirmada pela proximidade da mediana com as médias calculadas), porém alto CV indica que as medidas apresentam alto erro. Em situações como esta, deve notar que embora os desvios padrão sejam baixos, apresentam variações entre eles, o que ocasiona grande variação percentual de CV. Desta forma, a conclusão pelo grande CV é mais efetiva neste caso. Em relação à distribuição normal da curva padrão os experimentos PA mostraram a mesma tendência de variação dos percentis com queda aos 60 dias e aumento após 90 dias de experimento. Em relação aos experimentos AN houve maior variação entre a mediana e a média calculada, valor elevado de desvio padrão (AN\_2,0) e aleatoriedade na distribuição de probabilidade da curva padrão. Estes resultados mostram resultados com elevado erro, baixa precisão e robustez.

Para os experimentos BI, os desvio padrão foram baixos, porém variaram entre si, o que resultou em diferentes CV para estes experimentos. Enquanto os baixos valores de desvio indicaram baixos erros, o alto valor de CV mostrou a baixa de precisão de resultados. A distribuição normal da curva padrão apresentou variação semelhante aos três experimentos BI, o que indicou baixa robustez de ambos os tratamentos experimentais.

Em relação ao estudo do N<sub>2</sub>O as probabilidades mais expressivas ocorreram aos 30 dias de experimento, o que sugere maior atividade microbiana neste período. A Tabela 23 apresenta as matrizes de correção de Pearson para os compostos CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O para os experimentos PA, AN e BI segundo os teores de contaminação. Cada célula da matriz apresenta o coeficiente de correlação que tem como objetivo verificar se há ou não interdependência entre os compostos, sendo que esta relação de funcionalidade é mais forte à medida que se aproxima da unidade. Se o valor é negativo, expressa uma relação inversa entre os compostos, se positiva, direta e valor nulo significa que não há interdependência funcional. Ocorreu baixa dependência entre as emissões de N<sub>2</sub>O e os demais gases, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, nos experimentos PA 0,5 e PA 2,0, mas para PA 4,0, forte correlação. Associação expressiva

entre CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> que ser vista em todos os três experimentos, valores de correlação próximos de 1. Para os experimentos AN 0,5 e AN 2,0 ocorreram expressivas associações inversas entre as emissões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, porém dependência positiva entre as emissões de CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O. No experimento AN 4,0, forte correlação direta entre CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, enquanto para CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, a associação apresentou-se baixa. A associação entre CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O foi negativa nos experimentos AN 0,5 e AN 2,0, tornando-se menor no experimento AN 4,0. Do exposto, notou-se que há falta de dependência entre as emissões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O nos experimentos menos concentrados em poluentes, porém a maior dependência entre as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi observada no experimento AN\_4,0. Para os experimentos BI, houve menor dependência inversa entre o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para BI 0,5 e BI 4,0, porém fraca positiva para BI 2,0. Houve relação funcional direta entre as emissões de N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>, nos experimentos com 2,0% e 4,0% de contaminante e inversa para BI 0,5. A Tabela 24 mostra dados referentes aos hidrocarbonetos quantificados remanescentes no solo nos experimentos AN. A partir destes dados foi efetuado o estudo de ordenação destes resultados. Obteve-se valores de máxima ordem para o heptadecano nos experimentos AN\_2,0 e AN\_4,0 (ordem 16, destacados na tabela). Ao mesmo tempo o eicosano apresentou-se nestes mesmos experimentos no meio da ordenação, o que mostra maior estabilidade para o heptadecano e estabilidade intermediária para o eicosano, nestes experimentos.

Tabela 24 - Matrizes de Correlação de Pearson - experimentos PA, PA e BI (GEE)

PA_0,5			PA_2,0			PA_4,0					
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O			
CH <sub>4</sub>	1,00	0,84	-0,41	CH <sub>4</sub>	1,00	1,00	-0,48	CH <sub>4</sub>	1,00	0,98	0,91
CO <sub>2</sub>		1,00	0,14	CO <sub>2</sub>		1,00	-0,52	CO <sub>2</sub>		1,00	0,82
N <sub>2</sub> O			1,00	N <sub>2</sub> O			1,00	N <sub>2</sub> O			1,00
AN_0,5			AN_2,0			AN_4,0					
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O			
CH <sub>4</sub>	1	-0,9648	0,90106	CH <sub>4</sub>	1	-0,9648	0,90106	CH <sub>4</sub>	1,00	0,84	0,39
CO <sub>2</sub>		1	-0,7553	CO <sub>2</sub>		1	-0,7553	CO <sub>2</sub>		1,00	-0,18
N <sub>2</sub> O			1	N <sub>2</sub> O			1	N <sub>2</sub> O			1,00
BI_0,5			BI_2,0			BI_4,0					
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O			
CH <sub>4</sub>	1	-0,5703	-0,6554	CH <sub>4</sub>	1	0,18416	0,90598	CH <sub>4</sub>	1,00	-0,43	-1,00
CO <sub>2</sub>		1	-0,2467	CO <sub>2</sub>		1	0,58292	CO <sub>2</sub>		1,00	0,40
N <sub>2</sub> O			1	N <sub>2</sub> O			1	N <sub>2</sub> O			1,00

Ao mesmo tempo, o undecano apresentou menor valores de ordenação, o que mostra que estatisticamente ele foi o composto que sofreu maior degradação da série de compostos estudados. A estabilidade do heptadecano se deve ao fato deste composto ser biomarcador de petróleo, fato que dificulta sua degradação e conseqüentemente possibilita permanência deste em ambientes degradantes. Houve mudança na hierarquização das substâncias presentes no diesel B5 que mudou do undecano para hexadecano e heptadecano. Esta mudança sugere existência de reação química capaz de degradar moléculas menos estáveis presentes (podendo ser a própria ação microbiana não esperada em larga escala para experimentos de atenuação natural). A Correlação Ordinal de Spearman (Tabela 25) para os resultados dos experimentos AN\_2,0 e AN\_4,0 mostrou forte associação. O experimento AN\_0,5 quando relacionado com os outros dois experimentos apresentou Correlação ordinal do 0,6 para AN 2,0 e 0,59 para AN 4,0, valores que não devem ser interpretados como favoráveis para a avaliação da associação hierárquica das substâncias. Esta alteração nas correlações pode ser explicada pela dificuldade de homogeneização da mistura solo + contaminante das amostras mais concentradas, que possibilitou perfil semelhante dos experimentos mais concentrados. Os experimentos contaminados com 0,5 % de diesel sofreram menor perturbação da presença de água no meio e conseqüentemente melhor homogeneização do diesel no solo.

Tabela 25 - Hierarquização dos compostos para os experimentos de atenuação natural

	Diesel B5	Ordem	AN_0,5	Ordem	AN_2,0	Ordem	AN_4,0	Ordem
Decano	0	2,5	0	6	0	1,5	0,73	7
Undecano	23,88	16	0	0	0	1,5	0	1
Dodecano	23,6	15	0,43	13	4,32	12	1,76	11
Tridecano	19,88	14	0	6	4,17	11	1,84	12
Tetradecano	17,66	13	0,45	14	5,00	15	2,58	15
Pentadecano	14,27	12	0,52	15	4,69	14	2,31	13
Hexadecano	12,45	11	0,83	16	4,42	13	2,44	14
Heptadecano	9,48	10	0	6	6,16	16	2,89	16
Octadecano	7,83	9	0	6	3,70	10	1,70	10
Nonadecano	5,88	8	0	6	2,65	9	1,23	9
Eicosano	5,18	7	0	6	2,26	8	1,12	8
Heneicosano	4,65	6	0	6	1,31	7	0,61	6
Docosano	4,60	5	0	6	0,84	6	0,36	5
Tricosano	0	2,5	0	6	0,65	5	0,32	4
Tetracosano	0	2,5	0	6	0,38	4	0,21	2
Pentacosano	0	2,5	0,16	12	0,33	3	0,24	3

A Tabela 26 mostra valores de ordenação semelhantes à tabela anterior, porém relacionados aos experimentos PA. Nestes, o heptadecano apresentou-se como variável de maior ordem para os experimentos PA\_2,0 e PA\_4,0, repetindo a tendência apresentada no experimento AN.

Tabela 26 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos de atenuação natural

Matriz	AN 0,5	AN 2,0	AN 4,0
AN 0,5	1,00	0,60	0,59
AN 2,0		1,00	0,94
NA 4,0			1,00

Da mesma maneira, o eicosano se mostra como variável com ordenação intermediária às ordens dos demais compostos para estes experimentos. Diferentemente dos experimentos AN, os experimentos PA\_0,5 apresentou o octadecano com a maior ordenação, fato que indica que neste experimento, o octadecano foi o menos degradado. Diferentemente do experimento AN\_0,5 que não mostrou de forma clara o composto com a ordenação intermediária aos compostos estudados (degradação igualitária na maioria dos compostos presentes no diesel B5), a ordenação do tetracosano mostrou-se nesta posição, fato que mostra que a degradação de compostos nestes experimentos foi diferenciada, resultante da ineficiência da esterilização do solo. Comparativamente à hierarquização dos compostos presentes no diesel B5 antes do tratamento, percebe-se a mudança radical na ordenação das substâncias presentes no solo dos experimentos PA, fato que pode ser explicado pela seleção da degradação observada de moléculas menos estáveis. Nota-se a mudança da maior hierarquia no diesel antes do tratamento do undecano para octadecano e heptadecano.

A matriz de Correlação Ordinal de Spearman para estes experimentos pode ser visualizada na Tabela 28. Nesta tabela, é verificada alta relação de dependência entre os experimentos PA\_2,0 e PA\_4,0, associação menor entre o PA\_0,5 e PA 4,0 e praticamente nula a associação entre PA 0,5 e PA 2,0.

Estas associações mostram claramente que a concentração de contaminante foi responsável pelas dependências entre as emissões observadas e que esta influência ocorreu sobretudo nos experimentos mais concentrados em contaminantes.

Tabela 27 - Hierarquização dos compostos para os experimentos abióticos

	Diesel B5	Ordem	PA_0,5	Ordem	PA_2,0	Ordem	BI_4,0	Ordem
Decano	0	2,5	0	2,66	2,15	7	1,15	7
Undecano	23,88	16	0	2,66	0	1	0	1
Dodecano	23,6	15	1,08	14	6,2	14	3,34	14
Tridecano	19,88	14	0	2,66	6,05	15	3,27	13
Tetradecano	17,66	13	0,77	12	6,82	1	3,53	15
Pentadecano	14,27	12	1,07	13	6	12	3,25	12
Hexadecano	12,45	11	1,5	15	5,71	11	3,22	11
Heptadecano	9,48	10	0	2,66	8,12	16	4,41	16
Octadecano	7,83	9	1,66	16	4,67	10	2,16	10
Nonadecano	5,88	8	0	2,66	3,02	9	1,79	9
Eicosano	5,18	7	0,68	11	2,52	8	1,57	8
Heneicosano	4,65	6	0,23	10	1,6	6	1,03	6
Docosano	4,60	5	0,13	7	1,09	5	0,7	5
Tricosano	0	2,5	0,21	9	0,77	4	0,57	4
Tetracosano	0	2,5	0,15	8	0,49	3	0,33	2,5
Pentacosano	0	2,5	0	6	0,42	2	0,33	2,5

Tabela 28 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos abióticos

	PA_0,5	PA_2,0	PA_4,0
PA_0,5	1,00	0,03	0,26
PA_2,0		1,00	0,71
PA_4,0			1,00

A Tabela 29 apresenta o estudo de variação ordinal para os experimentos BI. Para este estudo onde a atividade microbiana esperada era maior, houve predominância de heptadecano nos experimentos BI\_2,0 e BI\_4,0. Para o experimento BI\_0,5 o composto octadecano apresentou-se com a maior ordem. Em relação aos compostos que apresentaram ordenação intermediária, pode-se dizer que o experimento BI apresentou perfil diferente dos demais. Enquanto nos experimentos PA e AN os compostos intermediários foram tricosano/eicosano para o primeiro e eicosano para o segundo, o experimento BI apresentou o tricosano como composto intermediário no experimento BI\_0,5. Esta mudança de perfil está diretamente ligada à atividade microbiana que modificou estatisticamente o tipo de composto remanescente no solo. A mudança na hierarquização sugere a existência de degradação e consequentemente redução da concentração das substâncias menos estáveis, fato esperado nos experimentos BI. A matriz de correlação ordinal de Spearman para o experimento BI,

mostrada na Tabela 30 apresentou associação fraca positiva para os pares de teores de contaminação (0,5% ,4,0% ) e (2,0%, 4,0%), enquanto para (0,5%,2,0%), associação próxima de zero. Esta análise quantitativa mostra claramente que o tipo de tratamento dado aos experimentos não foi fato preponderante na determinação dos produtos reacionais e que fraca dependência efetou-se nos experimentos PA e BI. Neste último, a inexpressiva dependência dos experimentos mostra obtida pelas correlações mostra que a ação dos micro-organismos presentes afetou alterações naturais das reações químicas dos experimentos BI. A falta de correlação mostrada no experimento BI e em menor grau de relacionamento das contaminações no experimento PA mostra a clareza da influência da ação de micro-organismos nos produtos de quebra do contaminante diesel B5.

Tabela 29 - Hierarquização dos compostos para os experimentos bioestimulados

	Diesel B5	Ordem	BI_0,5	Ordem	BI_2,0	Ordem	BI_4,0	Ordem
Decano	0	2,5	0	2	0	1,5	1,88	7
Undecano	23,88	16	0	2	0	1,5	0	1
Dodecano	23,6	15	0,57	12	2,09	11	4,25	10
Tridecano	19,88	14	0,31	10	2,87	14,5	5,61	13
Tetradecano	17,66	13	0,59	13	2,87	14,5	6,26	15
Pentadecano	14,27	12	0,66	14	2,65	13	5,9	14
Hexadecano	12,45	11	0,87	15	2,61	12	5,52	12
Heptadecano	9,48	10	0	2	3,57	16	7,54	16
Octadecano	7,83	9	1,18	16	1,91	10	4,52	11
Nonadecano	5,88	8	0,36	11	1,47	9	2,61	9
Eicosano	5,18	7	0,08	4	1,19	8	2,05	8
Heneicosano	4,65	6	0,15	7	0,68	7	1,1	6
Docosano	4,60	5	0,09	5	0,41	6	0,69	5
Tricosano	0	2,5	0,17	8	0,38	5	0,52	4
Tetracosano	0	2,5	0,12	6	0,23	3	0,31	2
Pentacosano	0	2,5	0,18	9	0,25	4	0,32	3

Tabela 30 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos bioestimulados

	BI_0,5	BI_2,0	BI_4,0
BI_0,5	1,00	-0,11	0,46
BI_2,0		1,00	0,46
BI_4,0			1,00

O estudo da hierarquização de compostos remanescentes no solo informa a tendência de degradação sofrida pelos compostos previamente presentes. Desta maneira, as respostas

ordinais foram diferenciadas entre os experimentos AN, PA e BI, tanto em relação ao composto mais resistente (aquele que foi menos degradado) quanto ao que esteve no meio da série ordinal. Estas diferenças mostraram que os tratamentos agiram de forma determinante na condução das degradações. As respostas para os experimentos BI foram as que revelaram a real tendência do processo, pois as condições dos experimentos foram adequadas para estimular a atividade microbiana. Inicialmente, não esperava-se atividade alguma nos experimentos PA e pouca atividade nos experimentos AN, porém entre estes dois, o estudo ordinal já apresentou diferenças, o que mostra que houve atividade em ambos os tratamentos.

A Tabela 31 mostra os elos relativos que na apresentação da propriedade circular de C6 a C7 e a tabela 32 mostra os dados referentes aos compostos C9 a C10 (FARIAS & LAURENCEL, 2005). Os elos relativos estabelecem comparações binárias entre épocas adjacentes, no presente estudo para as respostas de COV durante todo o método anaeróbio de tratamento. Pelos índices circulares é possível descrever como as concentrações de COV variaram de cada amostragem para a anterior ou como a variação de concentração de contaminante efetivamente influenciou na emissão de COV.

Nos compostos discriminados não foram observadas emissões aos 90 dias de tratamento para os experimentos PA e AN, pois o COV são emitidos no início do experimento pela sua natureza leve, porém o aumento da concentração nos experimentos PA<sub>2,0</sub> e PA<sub>4,0</sub> (para C6), não resultou no dobro de emissões (na mesma proporção). Houve redução nas emissões quando se faz a comparação do experimento AN<sub>4,0</sub> com o AN<sub>2,0</sub>, o que mostra a independência da concentração de contaminantes nas emissões provenientes destes experimentos (C6). Para o composto C7 os experimentos PA não apresentaram aumento das emissões de COV com o aumento da concentração de contaminante. Os dados mostram que houve redução abrupta quando a concentração de contaminante mudou de 2,0% para 4,0%. Para emissões de C8, houve aumento da emissão deste COV quando a concentração dos experimentos PA mudou de 0,5% para 2,0%, porém voltou a diminuir quando a concentração do experimento foi aumentada para 4,0%. Ainda em relação ao C8, os experimentos de atenuação natural apresentaram resultados variantes, típicos pela sua natureza (sem adição estímulo e/ou esterilização) que resultou em emissões aleatórias. Para as emissões de C9 não foi observado aumento das emissões nos experimentos PA com o aumento da concentração e o experimento AN apresentou resultados aleatórios semelhantes ao C8.

Tabela 31 – Índices circulares para COV gerados durante processo anaeróbio de remediação (C6 e C7)

Composto	Experimento	Teor	Emissão ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )			Índice Circular (%)			
			30 dias	60 dias	90 dias	IC teórico (%)	30 dias	60 dias	90 dias
C6	PA	0,5	4,3	-0,18	-	-	-	-	-
		2	31,35	3,01	1000	729	106	-	-
		4	1,03	4,6	50	3	162	-	-
	AN	0,5	17,72	2,84	-	-	-	-	-
		2	36,23	3,01	1000	204	106	-	-
		4	30,74	4,6	50	85	162	-	-
	BI	0,5	17,72	10,71	0,47	-	-	-	-
		2	33,86	104,3	0	1000	191	106	0
		4	57,44	19,62	0	50	170	162	-
	PA	0,5	1,79	-0,02	-	-	-	-	-
		2	11,37	1,16	1000	635	106	-	-
		4	0,43	1,75	50	4	162	-	-
AN	0,5	6,65	-	-	-	-	-	-	
	2	13,07	-	1000	196	106	-	-	
	4	10,91	-	50	83	162	-	-	
BI	0,5	1,74	0,64	0,22	-	-	-	-	
	2	11,43	1,07	0	1000	656	106	0	
	4	17,77	1,41	0	50	156	162	-	

Os experimentos BI apresentaram resposta diferenciada. Para as emissões de COV entre C6 e C8, houve aumento nas emissões, porém este aumento não foi proporcional ao aumento da concentração de contaminante. Quando a concentração de contaminantes aumentou de 0,5% para 2,0% foi observado quase o dobro das emissões. Em contrapartida, a mudança para 4,0% de contaminante provocou aumento abrupto e resultou em emissões acima de  $1600 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Em relação ao C9 houve emissão aleatória nos experimentos BI e em relação ao C10 as emissões foram quase constantes. Em todos estes tratamentos, a variação de concentração não acompanhou o aumento da concentração de contaminante, o que sugere que as emissões em todos os experimentos (PA, AN e BI) sofreram influência de outros fatores que não a concentração.

Estas variações não coincidentes com os índices circulares (valores acima ou abaixo dos IC teóricos) indicam que as emissões não dependeram unicamente da concentração de contaminantes presentes no solo. Outros fatores contribuíram para a diferenciação das

emissões observadas, tais como quebras moleculares de compostos com massa molecular maior, produtos de degradação diferenciados em função dos micro-organismos presentes e possíveis quebras moleculares de compostos mais pesados formados pela remediação da fração mais pesada do diesel.

Tabela 32 - Índices circulares para COV gerados durante processo anaeróbio de remediação (C8 e C10)

Composto	Experimento	Teor	Emissão ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )			Índice Circular (%)			IC teórico (%)
			30 dias	60 dias	90 dias	30 dias	60 dias	90 dias	
C8	PA	0,5	1,75	0	-	-	-	-	-
		2	10,33	1,14	1000	590	106	-	-
		4	0	1,71	50	0	162	-	-
		0,5	1,55	-	-	-	-	-	-
		2	4,76	-	1000	307	106	-	-
		4	3,75	-	50	79	162	-	-
	AN	0,5	1,7	0,64	0,23	-	-	-	-
		2	12,59	1,06	0,16	1000	739	106	69
		4	18,43	1,38	0	50	146	162	0
		0,5	1,85	-0,01	-	-	-	-	-
		2	9,15	1,16	1000	495	106	-	-
		4	-0,01	1,75	50	0	162	-	-
C9	PA	0,5	1,59	0,25	-	-	-	-	
		2	4,47	-0,01	1000	282	106	-	
		4	4,04	-0,01	50	90	162	-	
		0,5	1,74	0,65	0,23	-	-	-	-
		2	12,94	1,08	0,15	1000	743	106	68
		4	16,72	1,41	0	50	129	162	0
C10	AN	0,5	2,26	2,05	-	-	-	-	
		2	2,29	2,19	1000	102	106	-	
		4	2,25	2,08	50	98	162	-	
		0,5	2,2	2,2	-	-	-	-	
		2	2,13	2,25	1000	97	106	-	
		4	2,2	2,08	50	103	162	-	
BI	0,5	1,97	2	2,11	-	-	-	-	
	2	2,21	1,97	2,13	1000	112	106	101	
	4	2,07	2,1	2,09	50	93	162	98	
	0,5	1,97	2	2,11	-	-	-	-	

O grande número de variáveis dificulta a determinação da causa desta variação de IC frente aos IC teóricos. Em relação a este assunto, novos experimentos devem ser realizados futuramente com a fixação de um dos parâmetros e verificação da influência da variação dos demais nas emissões observadas. Esta etapa depende da qualificação de todos os compostos formados e a quantificação destes, embora não seja garantida a formação linear destes compostos em todos os experimentos de biorremediação (pela natureza dos microrganismos existentes).

#### 3.4.2 Método aeróbio

A Tabela 33 mostra os dados referentes à estatística descritiva para o método aeróbio de tratamento. Analisando-se os dados relativos ao CH<sub>4</sub> pode-se observar que os valores foram homogêneos nos experimentos AN, PA e BI, pois os desvios padrão se apresentaram abaixo de 0,10, exceto para o experimento BI\_0,5 que apresentou desvio padrão igual a 0,17. De forma contrária, os coeficientes de variabilidade apresentaram-se altos, mostrando que os valores não variaram em torno do valor médio. Para os experimentos PA tanto os desvios como os CV foram mais baixos, o que indica menor heterogeneidade da medida, porém os experimentos BI apresentaram os maiores CV (basicamente pelo resultado obtido pelo experimento BI\_0,5 que apresentou CV = 127,98%). Os experimentos AN embora tenham apresentado valores de desvio padrão muito baixos, apresentaram CV acima de 10%. Notadamente a mediana de todos os experimentos se manteve próxima da média, exceto pela mediana do experimento BI\_0,5 que se afastou dela. Em relação ao CO<sub>2</sub> os desvios foram menores que os desvios apresentados pelos dados do CH<sub>4</sub>, porém o experimento AN\_4,0 apresentou desvio padrão e CV mais alto dentre o conjunto de medidas, mostrando-se o resultado menos homogêneo. Para o N<sub>2</sub>O a maioria dos experimentos apresentou alto valor de desvio padrão e altos valores de CV, mostrando que os resultados foram os menos precisos e com resultados distantes do valor médio, fora os experimentos AN\_2,0, BI\_2,0 e BI\_4,0 que apresentaram valores menores de desvio padrão e menores valores de CV.

Observando-se a análise de probabilidades da curva normal padrão, pode-se verificar para o CH<sub>4</sub> que houve modificação brusca dos percentil observados em 30, 60 e 90 dias (experimento PA\_0,5), porém para os demais experimentos PA o perfil foi semelhante: aumento dos percentil com o passar do tempo. Estas variações podem estar ligadas à mudança na atividade dos experimentos, que apresentaram diferenças em quase todos os

experimentos após 90 dias de teste. Isto pode ser verificado pelo percentil próximo de 90 aparecer em quase todos os experimentos. Para o experimento PA\_0,5 houve mudança brusca de concentração de CH<sub>4</sub> aos 60 dias de experimento, identificado pelo aparecimento do percentil 8 na tabela..

Tabela 33 - Dados para cálculo de coeficiente de variabilidade (CV), valores padronizados e percentis da curva normal padrão para GEE (método aeróbio)

Emissão (µg.kg <sup>-1</sup> )	Md	$\bar{x}$	S	CV	Emissão Padronizada			Prob Normal					
					30D	60D	90D	30D	60D	90D			
CH4	30D	60D	90D		(%)	30D	60D	90D	30D	60D	90D		
PA0,5	0,0100	0,0086	0,0101	0,01	0,01	0,00	7,07	0,68	-1,41	0,74	75	8	77
PA2,0	0,0076	0,0087	0,0101	0,01	0,01	0,00	11,85	-1,16	-0,12	1,28	12	45	90
PA4,0	0,0093	0,0087	0,0102	0,01	0,01	0,00	6,42	-0,21	-1,11	1,32	42	13	91
AN0,5	0,0099	0,0110	0,0128	0,01	0,01	0,00	10,81	-1,13	-0,17	1,30	13	43	90
AN2,0	0,0099	0,0115	0,0133	0,01	0,01	0,00	11,96	-1,20	-0,05	1,25	12	48	89
AN4,0	0,0105	0,0121	0,0140	0,01	0,01	0,00	11,84	-1,19	-0,07	1,26	12	47	90
BI0,5	0,3774	0,0118	0,0137	0,01	0,13	0,17	127,98	1,41	-0,71	-0,70	92	24	24
BI2,0	0,0107	0,0122	0,0150	0,01	0,01	0,00	14,12	-1,09	-0,24	1,33	14	40	91
BI4,0	0,0108	0,0128	0,0166	0,01	0,01	0,00	18,15	-1,09	-0,23	1,32	14	41	91
PA0,5	1,4250	1,3917	1,5042	1,43	1,44	0,05	3,28	-0,32	-1,03	1,35	37	15	91
PA2,0	1,4625	1,4500	1,5792	1,46	1,50	0,06	3,89	-0,60	-0,81	1,41	28	21	92
PA4,0	1,5458	1,5292	1,6750	1,55	1,58	0,07	4,12	-0,58	-0,83	1,41	28	20	92
AN0,5	1,5500	1,5667	1,7333	1,57	1,62	0,08	5,12	-0,81	-0,60	1,41	21	27	92
AN2,0	1,5875	1,6125	1,7750	1,61	1,66	0,08	5,01	-0,85	-0,55	1,40	20	29	92
AN4,0	1,7125	1,7125	1,9500	1,71	1,79	0,11	6,25	-0,71	-0,71	1,41	24	24	92
BI0,5	1,7208	1,7042	1,8833	1,72	1,77	0,08	4,57	-0,60	-0,81	1,41	27	21	92
BI2,0	1,9208	1,8958	2,1125	1,92	1,98	0,10	4,90	-0,57	-0,83	1,41	28	20	92
BI4,0	2,3042	2,2625	2,5458	2,30	2,37	0,12	5,27	-0,53	-0,87	1,40	30	19	92
PA0,5	0,0202	0,0121	0,0130	0,01	0,02	0,00	23,94	1,41	-0,82	-0,59	92	21	28
PA2,0	0,0209	0,0118	0,0126	0,01	0,02	0,00	27,36	1,41	-0,81	-0,60	92	21	27
PA4,0	0,0188	0,0120	0,0130	0,01	0,01	0,00	20,57	1,40	-0,87	-0,53	92	19	30
AN0,5	0,0103	0,0131	0,0136	0,01	0,01	0,00	11,67	-1,40	0,51	0,89	8	70	81
AN2,0	0,0115	0,0143	0,0143	0,01	0,01	0,00	9,76	-1,41	0,69	0,72	8	76	77
AN4,0	0,0112	0,0142	0,0148	0,01	0,01	0,00	11,71	-1,40	0,51	0,88	8	70	81
BI0,5	0,0103	0,0133	0,0143	0,01	0,01	0,00	13,33	-1,38	0,40	0,97	8	66	83
BI2,0	0,0116	0,0144	0,0154	0,01	0,01	0,00	11,59	-1,36	0,36	1,01	9	64	84
BI4,0	0,0128	0,0135	0,0145	0,01	0,01	0,00	5,39	-1,17	-0,09	1,27	12	46	90

Para o CO<sub>2</sub> a probabilidade da curva normal mostrou perfil semelhantes em todos os experimentos. Aos 90 dias de teste todos apresentaram-se no percentil 92, o que mostrou que a atividade do sistema aumentou com o tempo de teste. Não houve perfil satisfatório em relação ao N<sub>2</sub>O, embora os percentil apresentados pelos experimentos PA tenham apresentado

perfil razoável. Variações bruscas de concentração e altos valores de CV refletem a heterogeneidade de resultados mostrada nas variações bruscas de percentil deste experimento

A Tabela 34 mostra as matrizes de correlação de Pearson para os GEE do experimento aeróbio. Para os experimentos PA, ocorreu razoável dependência entre as emissões de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, baixa correlação entre as emissões de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O e entre CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O. Estas correlações aumentaram quando o teor de diesel B5 foi aumentado no solo.

Para os experimentos AN, houve aumento da correlação entre CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> com o tempo, porém novamente não houve relação entre o N<sub>2</sub>O e os demais GEE. Para os experimentos BI, a correlação entre CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foi maior do que nos outros dois experimentos, resultado da ação microbiana nos experimentos bioestimulados.

Tabela 34 - Matrizes de Correlação de Pearson para os experimentos PA, PA e BI relativo à emissões de GEE

	PA_0,5				PA_2,0				PA_4,0		
<b>Matriz</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>Matriz</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>Matriz</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub>O</b>
<b>CH<sub>4</sub></b>	1,00	0,84	0,41	<b>CH<sub>4</sub></b>	1,00	1,00	0,48	<b>CH<sub>4</sub></b>	1,00	0,98	0,91
<b>CO<sub>2</sub></b>		1,00	0,14	<b>CO<sub>2</sub></b>		1,00	0,52	<b>CO<sub>2</sub></b>		1,00	0,82
<b>N<sub>2</sub>O</b>			1,00	<b>N<sub>2</sub>O</b>			1,00	<b>N<sub>2</sub>O</b>			1,00
	AN_0,5				AN_2,0				AN_4,0		
<b>CH<sub>4</sub></b>	1,00	0,96	0,90	<b>CH<sub>4</sub></b>	1,00	0,96	0,90	<b>CH<sub>4</sub></b>	1,00	0,84	0,39
<b>CO<sub>2</sub></b>		1,00	0,76	<b>CO<sub>2</sub></b>		1,00	0,76	<b>CO<sub>2</sub></b>		1,00	0,18
<b>N<sub>2</sub>O</b>			1,00	<b>N<sub>2</sub>O</b>			1,00	<b>N<sub>2</sub>O</b>			1,00
	BI_0,5				BI_2,0				BI_4,0		
<b>CH<sub>4</sub></b>	1,00	-0,57	-0,66	<b>CH<sub>4</sub></b>	1,00	0,18	0,91	<b>CH<sub>4</sub></b>	1,00	-0,43	-1,00
<b>CO<sub>2</sub></b>		1,00	-0,25	<b>CO<sub>2</sub></b>		1,00	0,58	<b>CO<sub>2</sub></b>		1,00	0,40
<b>N<sub>2</sub>O</b>			1,00	<b>N<sub>2</sub>O</b>			1,00	<b>N<sub>2</sub>O</b>			1,00

A Tabela 35 mostra a hierarquização para os dados de atenuação natural. Houve perda da hierarquização do undecano no diesel antes do tratamento para o hexadecano no experimento AN\_0,5, e heptadecano nos experimentos AN\_2,0 e AN\_4,0. Esta correlação pode estar diretamente relacionada à atividade dos micro-organismos presentes no solo (mesmo pequena já que não sofreram estimulação). A presença da aeração pode ter contribuído para o processo de degradação de moléculas por ação de micro-organismos presentes no solo.

Tabela 35 - Hierarquização dos compostos para os experimentos de atenuação natural

	Diesel B5	Ordem	AN_0,5	Ordem	AN_2,0	Ordem	AN_4,0	Ordem
Decano	0	2,5	0	6	0	1,5	0,73	7
Undecano	23,88	16	0	0	0	1,5	0	1
Dodecano	23,6	15	0,43	13	4,32	12	1,76	11
Tridecano	19,88	14	0	6	4,17	11	1,84	12
Tetradecano	17,66	13	0,45	14	5	15	2,58	15
Pentadecano	14,27	12	0,52	15	4,69	14	2,31	13
Hexadecano	12,45	11	0,83	16	4,42	13	2,44	14
Heptadecano	9,48	10	0	6	6,16	16	2,89	16
Octadecano	7,83	9	0	6	3,7	10	1,7	10
Nonadecano	5,88	8	0	6	2,65	9	1,23	9
Eicosano	5,18	7	0	6	2,26	8	1,12	8
Heneicosano	4,65	6	0	6	1,31	7	0,61	6
Docosano	4,60	5	0	6	0,84	6	0,36	5
Tricosano	0	2,5	0	6	0,65	5	0,32	4
Tetracosano	0	2,5	0	6	0,38	4	0,21	2
Pentacosano	0	2,5	0,16	12	0,33	3	0,24	3

A Tabela 36 mostra a matriz de correlação de Spearman para os experimentos de atenuação natural. Pela matriz é possível observar associação fraca positiva entre os pares de teores de contaminantes (0,5%, 2,0%), (0,5%, 4,0%) e (4,0%, 2,0%), porém associação forte positiva entre os pares (2,0%, 4,0%). Estas associações significam que as concentrações de hidrocarbonetos remanescentes no solo foram resultados de processos similares e que a concentração de contaminantes foi o fator nivelador para a diferença na concentração dos hidrocarbonetos remanescente.

Tabela 36 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos de atenuação natural

	AN_0,5	AN_2,0	AN_4,0
AN_0,5	1,00	0,60	0,59
AN_2,0		1,00	0,94
AN_4,0			1,00

A Tabela 37 mostra os dados ordinais para os processos abióticos. A ordenação dos compostos presentes foi diferenciada, pois apresentou maior ordem para o octadecano (experimento PA\_0,5) e heptadecano (PA\_2,0 e PA\_4,0). Novamente o experimento propiciou a mudança a da hierarquia após o tratamento: inicialmente o undecano apresenta-se

como o mais importante hierarquicamente, porém após o tratamento ter sido efetuado, o octadecano (PA\_0,5) e heptadecano (PA\_ 2,0 e PA\_4,0) passaram a possuir a maior hierarquia da série estudada. Novamente os processos teoricamente abióticos mostraram atividade e a hierarquização serviu ferramenta para identificar esta atividade microbiana.

Tabela 37 - Hierarquização dos compostos para os experimentos abióticos

	Diesel B5	Ordem	PA_0,5	Ordem	PA_2,0	Ordem	BI_4,0	Ordem
Decano	0	2,5	0	2,66	2,15	7	1,15	7
Undecano	23,88	16	0	2,66	0	1	0	1
Dodecano	23,6	15	1,08	14	6,2	14	3,34	14
Tridecano	19,88	14	0	2,66	6,05	15	3,27	13
Tetradecano	17,66	13	0,77	12	6,82	1	3,53	15
Pentadecano	14,27	12	1,07	13	6	12	3,25	12
Hexadecano	12,45	11	1,5	15	5,71	11	3,22	11
Heptadecano	9,48	10	0	2,66	8,12	16	4,41	16
Octadecano	7,83	9	1,66	16	4,67	10	2,16	10
Nonadecano	5,88	8	0	2,66	3,02	9	1,79	9
Eicosano	5,18	7	0,68	11	2,52	8	1,57	8
Heneicosano	4,65	6	0,23	10	1,6	6	1,03	6
Docosano	4,60	5	0,13	7	1,09	5	0,7	5
Tricosano	0	2,5	0,21	9	0,77	4	0,57	4
Tetracosano	0	2,5	0,15	8	0,49	3	0,33	2,5
Pentacosano	0	2,5	0	6	0,42	2	0,33	2,5

As correlações de Spearman, indicadas na Tabela 38, revelam que houve associação positiva entre os pares (2,0%,4,0%), porém baixa associação entre (0,5%,2,0%), (0,5%,4,0%). Neste experimento o resultado não foi o esperado, pois não deveria ter havido emissões, porém conforme discutido anteriormente, devido ao processo de esterilização não ter sido eficiente, a atividade microbiana pode ter sido o motivo. Tanto a matriz de Spearman como a hierarquização dos resultados dos hidrocarbonetos encontrados no solo após o tratamento convergem para o mesmo raciocínio sobre a ineficácia do processo de esterilização do solo.

Tabela 38 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos abióticos

	PA_0,5	PA_2,0	PA_4,0
PA_0,5	1,00	0,03	0,26
PA_2,0		1,00	0,71
PA_4,0			1,00

A Tabela 39 mostra a ordenação dos resultados obtidos no solo proveniente dos experimentos bioestimulados. Novamente a ordenação mostrou ordem 16 para o heptadecano (BI\_4,0 e BI\_2,0), porém para a maior hierarquização do experimento BI\_0,5 a ordem 16 foi observada para o hexadecano. O resultado obtido pelo experimento bioestimulado pode servir de referencial para os perfis de degradação ocorridos, pois o sistema recebeu as melhores condições para a biorremediação ocorrer e conseqüentemente os micro-organismos presentes nestes experimentos tiveram (teoricamente) maior atividade microbiana

Tabela 39 - Hierarquização dos compostos para os experimentos bioestimulados

	Diesel B5	Ordem BI_0,5	Ordem BI_2,0	Ordem BI_4,0	Ordem	Ordem	Ordem	Ordem
Decano	0	2,5	0	2	0	1,5	1,88	7
Undecano	23,88	16	0	2	0	1,5	0	1
Dodecano	23,6	15	0,57	12	2,09	11	4,25	10
Tridecano	19,88	14	0,31	10	2,87	14,5	5,61	13
Tetradecano	17,66	13	0,59	13	2,87	14,5	6,26	15
Pentadecano	14,27	12	0,66	14	2,65	13	5,9	14
Hexadecano	12,45	11	0,87	16	2,61	12	5,52	12
Heptadecano	9,48	10	0	2	3,57	16	7,54	16
Octadecano	7,83	9	1,18	16	1,91	10	4,52	11
Nonadecano	5,88	8	0,36	11	1,47	9	2,61	9
Eicosano	5,18	7	0,08	4	1,19	8	2,05	8
Heneicosano	4,65	6	0,15	7	0,68	7	1,1	6
Docosano	4,60	5	0,09	5	0,41	6	0,69	5
Tricosano	0	2,5	0,17	8	0,38	5	0,52	4
Tetracosano	0	2,5	0,12	6	0,23	3	0,31	2
Pentacosano	0	2,5	0,18	9	0,25	4	0,32	3

A correlação de Spearman mostrada na Tabela 40, mostrou associação positiva entre os pares (2,0%, 4,0%), porém baixa relação entre os pares (0,5%, 2,0%) e (0,5%, 4,0%). Este fato pode ser explicado pelo comportamento de dispersão do poluente no solo ser semelhante para os experimentos mais concentrados (dificuldade de dispersão do diesel frente ao solo úmido necessário para a biorremediação), porém completamente distinto para o experimento menos concentrado que favoreceu a homogeneização do diesel B5 no solo.

A dificuldade na homogeneização das amostras foi fato recorrente na maioria dos experimentos o que sugere que a umidade escolhida para o trabalho deveria ter sido inferior à utilizada.

Tabela 40 - Matriz de Correlação de Spearman para os experimentos bioestimulados

	BI_0,5	BI_2,0	BI_4,0
BI_0,5	1,00	-0,11	0,46
BI_2,0		1,00	1,00
BI_4,0			1,00

As Tabelas 41 e 42 mostram os índices circulares para os COV gerados nos processo aeróbio. Analisando-se os resultados de COV C5, pode-se observar que os índices circulares indicam que os resultados de concentração de COV foi dependente da concentração de contaminante. Este mesmo fato não pode ser observado para C6, pois o índice circular foi em torno de 100 para todos os experimentos. Neste caso a emissão de C6 foi independente da concentração de contaminante no solo. Perfil similar foi observado para C7, porém para C8 houve modificação do índice circular para o experimento AN\_2,0 quando comparado com os índices do mesmo experimento. Como este índice foi completamente diferente do perfil apresentado pelos demais, pode-se dizer que este ponto não reflete a realidade das emissões de C8 no processo. Provavelmente algum houve variação de algum parâmetro como a vazão de aeração que foi responsável pela variação irregular da atividade microbiana e consequente formação irregular da concentração de C8 no experimento AN\_2,0.

Em relação ao C9, pode-se dizer que os índices circulares não mostraram dependência da concentração de contaminantes para as emissões observadas. Embora tenham havido diferenças, enquanto houve aumento de concentração de contaminante, as diferenças nos índices indicaram redução na concentração de contaminante, o que não procede com a realidade.

Fatos semelhantes foram observados em relação ao C10, porém houve maior coerência de resultados: os índices circulares indicaram aumento na concentração de contaminantes, porém este aumento não foi proporcional ao aumento da concentração de contaminantes no solo. Perfis irregulares dos índices circulares em relação à concentração nominal de contaminantes foram observados nos resultados de C11 e C12, corroborando a independência destas emissões em relação à concentração de contaminantes no solo.

Tabela 41 - Índices circulares de COV em experimento aeróbio (C5 a C8)

Composto	Experimento	Teor	Concentração x10 <sup>-2</sup> (µg kg <sup>-1</sup> )			Índice Circular (%)		
			30 dias	60 dias	90 dias	30 dias	60 dias	90 dias
C5	PA	0,5	2,62	3,48	4,84	-	-	
		2	9,57	12,7	18,04	365	106	
		4	16,45	20,78	29	172	162	
	NA	0,5	2,16	2,82	3,91	-	-	
		2	8,41	11,59	15,87	389	106	
		4	12,51	16,02	22,17	149	162	
	BI	0,5	2,37	3,22	4,48	-	-	-
		2	8,27	10,65	14,68	349	106	327,679
		4	14,48	18,6	25,79	175	162	175,681
C6	PA	0,5	0,43	0,42	0,42	-	-	
		2	0,48	0,48	0,49	112	106	
		4	0,51	0,52	0,52	106	162	
	NA	0,5	0,42	0,42	0,41	-	-	
		2	0,46	0,49	0,49	110	106	
		4	0,5	0,51	0,51	109	162	
	BI	0,5	0,43	0,41	0,42	-	-	-
		2	0,53	0,55	0,54	123	106	129
		4	0,54	0,53	0,53	102	162	98,1481
C7	PA	0,5	0,53	0,51	0,51	-	-	
		2	0,48	0,49	0,48	91	106	
		4	0,52	0,51	0,51	108	162	
	NA	0,5	0,56	0,57	0,57	-	-	
		2	0,47	0,46	0,46	84	106	
		4	0,61	0,6	0,59	130	162	
	BI	0,5	0,53	0,53	0,52	-	-	-
		2	0,46	0,45	0,46	87	106	88,4615
		4	0,54	0,55	0,56	117	162	-
C8	PA	0,5	0,57	0,57	0,57	-	-	
		2	0,58	0,6	0,56	102	106	
		4	0,5	0,5	0,5	86	162	
	NA	0,5	0,41	0,4	0,4	-	-	
		2	0,59	0,59	0,59	144	106	
		4	0,46	0,47	0,46	78	162	
	BI	0,5	0,48	0,48	0,48	-	-	-
		2	0,58	0,59	0,59	121	106	123
		4	0,49	0,48	0,48	84	162	81,3559

Tabela 42 - Índices circulares de COV em experimento aeróbio (C10 a C12)

Composto	Experimento	Teor	Concentração x10 <sup>-2</sup> (µg kg <sup>-1</sup> )			Índice Circular (%)		
C10	PA	0,5	0,79	0,79	0,81	-	-	
		2	0,82	0,82	0,85	104	106	
		4	0,91	0,91	0,89	111	162	
		0,5	0,68	0,68	0,68	-	-	
		2	0,85	1,1	0,86	125	106	
		4	0,91	0,92	0,93	107	162	
	NA	0,5	0,71	0,7	0,69	-	-	-
		2	0,82	0,79	1,16	115	106	168
		4	0,88	0,88	0,89	107	162	77
		0,5	0,65	0,66	0,66	-	-	
		2	0,57	0,56	0,54	88	106	
		4	0,54	0,54	0,54	95	162	
C11	PA	0,5	0,79	0,79	0,8	-	-	
		2	0,55	0,54	0,53	70	106	
		4	0,55	0,55	0,54	100	162	
		0,5	0,71	0,73	0,74	-	-	-
		2	0,57	0,58	0,58	80	106	78
		4	0,55	0,54	0,54	96	162	93
	BI	0,5	0,42	0,42	0,41	-	-	
		2	0,42	0,43	0,44	100	106	
		4	0,39	0,4	0,39	93	162	
		0,5	0,37	0,37	0,37	-	-	
		2	0,43	0,44	0,44	116	106	
		4	0,41	0,41	0,41	95	162	
C12	NA	0,5	0,38	0,38	0,37	-	-	-
		2	0,42	0,41	0,41	111	106	111
		4	0,41	0,41	0,42	98	162	102

### 3.5 Conversão de hidrocarbonetos durante a biorremediação

Os processos de remediação descritos no subitem 1.5 promovem a degradação de moléculas poluentes pela ação de micro-organismos presentes no sistema. Estas rotas se modificam pela presença de oxigênio e, conseqüentemente, pelo tipo de micro-organismo presente no meio.

Os produtos das reações de degradação microbiana são, geralmente menos tóxicos que os anteriores. Este é o princípio das degradações microbianas que produzem no meio reacional moléculas menos tóxicas. Porém, a degradação não ocorre de forma igualitária em todas as moléculas existentes no contaminante. Segundo Tortora et al, (2005) e Díaz (2004) existe a predominância de degradação de moléculas maiores em detrimento das menores (método anaeróbio de degradação). Desta forma, faz-se duas propostas relacionadas à formação de compostos residuais : moléculas pesadas não remediadas podem sofrer quebras moleculares durante a etapa de biorremediação, fato que gera produtos diferentes dos produtos da reação biológica (entende-se nesta proposta que o produto de quebra molecular ainda é tóxico, diferentemente do produto da biodegradação). Na sequência, moléculas menores, resultado da remediação das moléculas pesadas sofrem quebra (química) durante a etapa de biorremediação, fato que provoca aumento da concentração de COV durante o processo. Por último, moléculas leves podem sofrer rearranjo e permanecer no solo.

Analisando-se os produtos remanescentes no solo, observa-se a diversidade de compostos presentes ao final do experimento que não fazem parte da composição original do diesel B5. Esta composição ao final do experimento demonstra a complexidade das reações químicas durante o processo de biorremediação e diferentes produtos obtidos ao fim do experimento.

### 3.5.1 Análise do experimento anaeróbio

Inicialmente são apresentados na Tabela 41 os resultados dos compostos presentes no solo durante o teste anaeróbio (quantificados pelo padrão e novos compostos onde seus resultados se apresentam em áreas obtidas nos cromatogramas). A partir dos compostos obtidos ao final do teste anaeróbio, podem ser feitos os seguintes comentários:

- Não foi verificada presença de compostos intermediários entre o decano, undecano e dodecano, o que mostra que os rearranjos foram preferenciais em moléculas de cadeia maior ou a quebra foi efetiva e os produtos de quebra molecular destes três compostos supracitados gerou COV que não aparecem nesta tabela;
- Foi verificada a presença de compostos intermediários entre o dodecano e o tridecano, porém o aparecimento aleatório independentemente do experimento utilizado sugere que as quebras dependeram do ambiente químico e não necessariamente do tipo de micro-organismo presente;

- Entre o tridecano e o tetradecano houve formação de compostos em todos os tipos de experimentos, porém os experimentos bioestimulados apresentaram resposta somente nos experimentos mais diluídos, o que sugere a influência da concentração na formação destes compostos;
- Entre o tetradecano e o eicosano foram observados compostos na maioria dos experimentos, porém não foi observado nenhum composto intermediário entre o eicosano e o dodecano, fato que sugere alta estabilidade para estes compostos nas condições testadas.

A proposta baseia-se na formação de produtos de quebra a partir do hidrocarboneto componente do diesel que não foi remediado. É possível observar na Tabela 44 a formação majoritária de compostos intermediários aos presentes no diesel nos experimentos AN em detrimento dos experimentos PA e BI, o que sugere que a inserção de substâncias ao solo pode ter inibido a reação de quebra molecular observada nos experimentos PA (AN e BI sofreram adição de reagentes para esterilização e nutrientes respectivamente).

Como as reações anaeróbicas são de natureza lenta e preferencialmente ocorrem na parte terminal para compostos de cadeia longa e subterminal para os de cadeia curta, os compostos de cadeia longa foram os mais degradados o que é comprovado pela presença de compostos intermediários provenientes do pentadecano, tetradecano e tridecano em vários experimentos.

A degradação preferencial que ocorre em moléculas pequenas justifica a formação de COV e CO<sub>2</sub> em métodos anaeróbios de tratamento. A reação se processa com ataques na parte subterminal que gera COV e outra parte da molécula suscetível a novos ataques ou liberada do meio sob forma de COV (So et al., 2003; Díaz, 2004). Para as moléculas de cadeia grande, ocorre inicialmente ataque nas partes terminais e a reação se processará com degradações contínua na parte terminal até que o ataque passará a ser na parte subterminal e a geração de COV aumentará. Em ambos os casos é gerado CO<sub>2</sub> e possivelmente CH<sub>4</sub>, fato que corrobora as reações metanogênicas descritas por Nakawa e Andreia (2006).

Analisando-se os produtos encontrados no solo dos vários experimentos houve preferencialmente formação de compostos intermediários em experimentos BI à medida que o tamanho dos compostos presentes no diesel foi aumentando.

Tabela 43 – Compostos quantificados no solo após biorremediação anaeróbia.

	AN0,5	AN2,0	AN4,0	PA0,5	PA2,0	PA4,0	BI0,5	BI2,0	BI4,0
<b>Decano</b>			0,73		2,15	1,15			1,88
<b>Dodecano</b>	0,43	4,32	1,76	1,08	6,2	3,34	0,57	2,09	4,25
	23866		11684	284288			10132		
	*		*	*			*		
<b>Tridecano</b>		4,17	1,84		6,05	3,27	0,31	2,87	5,61
	26237				11336				
	*				*				
	47685				30584		62715		32531
	*				*		*		*
<b>Tetradecano</b>	0,45	5	2,58	0,77	6,82	3,53	0,59	2,87	6,26
	20297						14560		32236
	*	21147*		25241*			*		*
<b>Pentadecano</b>	0,52	4,69	2,31	1,07	6	3,25	0,66	2,65	5,9
					23988	16355		13577	29265
	5019*	24887*			*	*		*	*
<b>Hexadecano</b>	0,83	4,42	2,44	1,5	5,71	3,22	0,87	2,61	5,52
		3640817			37698	23300		21369	28825
	9603*	*			*	*		*	*
<b>Heptadecano</b>		6,16	2,89		8,12	4,41		3,57	7,54
<b>Octadecano</b>		3,7	1,7	1,66	4,67	2,16	1,18	1,91	4,52
		14593*							
<b>Nonadecano</b>		2,65	1,23		3,02	1,79	0,36	1,47	2,61
				15838*			1013*	1000*	
						1013*	1083*	1361*	
<b>Eicosano</b>		2,26	1,12	0,68	2,52	1,57	0,08	1,19	2,05
<b>Heneicosano</b>		1,31	0,61	0,23	1,6	1,03	0,15	0,68	1,1
<b>Docosano</b>		0,84	0,36	0,13	1,09	0,7	0,09	0,41	0,69
<b>Tricosano</b>		0,65	0,32	0,21	0,77	0,57	0,17	0,38	0,52
<b>Tetracosano</b>		0,38	0,21	0,15	0,49	0,33	0,12	0,23	0,31
<b>Pentacosano</b>	0,16	0,33	0,24		0,42	0,33	0,18	0,25	0,32

\* (Área obtida de compostos não presentes no padrão) x10<sup>5</sup>

Tabela 44 - Hidrocarbonetos componentes da fração diesel e experimentos que apresentaram produtos de quebra molecular em experimento anaeróbio

<b>Origem</b>	<b>Experimento que apresentou produto*</b>				
<b>Tridecano</b>	AN_0,5(1)	AN_4,0(1)	BI_0,5(1)		
<b>Tetradecano</b>	AN_0,5(2)	PA_4,0 (1)	BI_0,5 (1)		
<b>Pentadecano</b>	AN_0,5(1)	AN_2,0(1)	PA_0,5(1)	BI_0,5 (1)	
<b>Hexadecano</b>	AN_0,5(1)	AN_2,0(1)	PA_2,0 (1)	BI_2,0 (1)	BI_4,0 (1)
<b>Heptadecano</b>	AN_0,5(1)	AN_2,0(1)	PA_2,0 (1)	PA_4,0 (1)	BI_4,0 (1)
<b>Nonadecano</b>	AN_2,0(1)				
<b>Eicosano</b>	PA_0,5(1)	PA_4,0 (1)	BI_0,5 (1)	BI_4,0 (1)	
<b>Tridecano</b>	AN_0,5(1)	AN_4,0(1)	PA_0,5(1)	PA_2,0 (1)	BI_0,5 (1)
<b>Tetradecano</b>	AN_0,5(2)	PA_2,0 (2)	PA_4,0 (1)	BI_0,5 (1)	BI_4,0 (1)
<b>Pentadecano</b>	AN_0,5(1)	AN_2,0(1)	PA_0,5(1)	PA_4,0 (1)	BI_4,0 (1)

\*números entre parênteses indicam número de compostos num mesmo obtidos num mesmo experimento.

O aparecimento de compostos intermediários nos experimentos BI\_0,5 e BI\_4,0, sobretudo com intermediários provenientes de moléculas pesadas dentro desta série, mostra a dependência que estas reações tiveram do meio, ou seja, da atividade microbiana do meio bioestimulado, porém o aparecimento de intermediários provenientes de compostos pesados nos experimentos AN indica o contrário: as reações de quebra molecular não dependeram do meio, pois até em sistemas onde não foi feita bioestimulação, as reações ocorreram. O fato do experimento BI\_2,0 não ter apresentado compostos intermediários provenientes de compostos pesados mostra que pode ter havido algum problema de homogeneização da mistura solo/diesel durante a contaminação do solo ou variação na vazão de aeração do sistema. Segundo So et al. (2003), em todas as reações de degradação anaeróbia há formação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> o que dificultaria qualquer projeto de remediação de áreas contaminadas ser utilizado no mercado de créditos de carbono como projeto de MDL.

Seguindo a sequência da proposta, a possibilidade de rearranjo de hidrocarbonetos não pode ser descartada, porém a origem deste rearranjo provavelmente não provém de rearranjo de alcanos. Este rearranjo é possível em compostos aromáticos, sobretudo nos HPA. Analisando-se a possibilidade destes produtos de quebra terem sido originários de HPA presentes no diesel, deve-se observar a análise de HPA presentes no diesel B5 antes do tratamento com os extratos dos experimentos após os 90 dias de teste. A Tabela 56 mostra estes resultados onde é possível observar concentrações de HPA no extrato testado.

A presença de acenafitleno, acenafteno e fenantreno na maioria dos experimentos mostra que a presença destes compostos foi indiferente ao tratamento realizado e encontra-se no solo como resíduo de degradação do diesel. Da mesma maneira pode-se fazer este comentário em relação aos demais HPA, pois todos os experimentos apresentaram perfil de resíduos semelhantes. Este mesmo comentário pode ser feito para os demais HPA, sobretudo para antraceno, fluoranteno e pireno que apresentaram perfis de redução semelhantes.

Comparando-se os dados da Tabela 43 com os dados obtidos pela Tabela 45, verifica-se que a maioria dos produtos intermediários aos testados apresentam massas superiores à massa do decano ( $142 \text{ g mol}^{-1}$ ), fato que excluiria a participação do naftaleno na formação de compostos derivados deste, porém a possibilidade de compostos mais pesados como todo o resto da série de HPA presentes no diesel e toda a série de hidrocarbonetos alifáticos (exceto decano) poderiam originar os compostos não quantificados presentes na Tabela 43. Maiores estudos sobre a cinética e termodinâmica de reações de quebra de HPA e hidrocarbonetos alifáticos devem ser feitos para elucidação dos mecanismos reacionais.

Tabela 45 – Análise de HPA nos extratos do solo após tratamento anaeróbio

Concentração de HPA no extrato ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )								
	HPA1	HPA2	HPA3	HPA4	HPA5	HPA6	HPA7	HPA8
<b>Diesel B5</b>	611	201	27	553	215	38,1	29,6	33,9
<b>PA_0,5</b>	26,1	<LDQ	<LDQ	23,6	<LDQ	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>PA_2,0</b>	103,8	34,1	36,8	93,9	36,5	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>PA_4,0</b>	205,2	67,5	72,9	185,7	72,2	17,7	<LDQ	11,4
<b>AN_0,5</b>	26,6	<LDQ	<LDQ	23,5	<LDQ	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>AN_2,0</b>	102,8	33,8	36,5	93	36,1	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>AN_4,0</b>	204,2	67,2	72,5	184,8	71,9	14,4	<LDQ	11,8
<b>BI_0,5</b>	25,7	<LDQ	<LDQ	23,3	<LDQ	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>BI_2,0</b>	102,8	33,8	36,5	94,5	36,1	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>BI_4,0</b>	204,3	67,7	77,6	184,8	71,9	12,8	<LDQ	14,1

LDQ = limite de quantificação (para esta análise foi de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Densidade do diesel B5 pesquisado:  $0,850 \text{ g dm}^{-3}$ . HPA 1 (naftaleno), HPA 2 (acenaftileno), HPA 3 (acenafteno), HPA 4 (fluoreno), HPA 5 (fenantreno), HPA 6 (antraceno), HPA 7 (fluoranteno) e HPA 8 (pireno)

### 3.5.2. Análise do experimento aeróbio

A Tabela 46 mostra os valores de concentração de hidrocarbonetos que permaneceram no solo após o tratamento aeróbio. Para este experimento podem ser destacados:

- Houve maior formação de compostos intermediários quando em comparação com o resultado do experimento anaeróbio. Isto pode ser justificado pela cinética reacional dos experimentos aeróbios.
- Houve formação de compostos intermediários originando-se de compostos de diferentes tamanhos de cadeia, fato completamente diferente do experimento anaeróbio onde somente os compostos maiores apresentaram produtos de quebra molecular.
- Os experimentos abióticos não apresentaram a formação de hidrocarbonetos intermediários o que sugere a baixa atividade microbiana e a inexistência de condição física para a quebra dos hidrocarbonetos presentes (fato esperado pelo uso de azida de sódio e autoclavagem no início do experimento).
- Experimento apresentou fato diferente do método anaeróbio: aparecimento de compostos pesados que anteriormente não estavam presentes do diesel.

Estas características observadas podem ser justificadas pelos mesmos motivos utilizados para explicar os resultados do método anaeróbio: quebra molecular de compostos pesados não remediados, quebras moleculares de produtos de remediação de compostos pesados e continua quebra e geração de COV.

A condição físico-química do meio reacional foi modificada pela presença de oxigênio e desta forma os micro-organismos estimulados pela adição de nutrientes diferentes passaram a ser responsáveis pelas reações químicas. Esta mistura de variáveis ocasionou aumento na velocidade reacional e quebras mais rápidas de compostos pesados, fato que justifica o aparecimento de compostos intermediários oriundos de vários compostos presentes no diesel.

As Tabelas 46 e 47 mostram a lista de experimentos que promoveram a formação de produtos de quebra molecular, segundo a proposta descrita no item 3.7. É possível observar a formação de produtos de quebra de moléculas leves (dentro da série de substâncias analisadas). Os experimentos bioestimulados apresentaram produtos de quebra em todos os experimentos, salvo a quebra de tridecano que não foi observada de nenhum experimento BI.

Tabela 46 - Compostos quantificados no solo após tratamento aeróbio

<b>Padrão</b>	<b>AN0,5</b>	<b>AN2</b>	<b>AN4</b>	<b>PA0,5</b>	<b>PA2</b>	<b>PA4,</b>	<b>BI0,5</b>	<b>BI2</b>	<b>BI4</b>
<b>Decano</b>					1,13	9,77	0,31	0,45	2,68
<b>Undecano</b>				0,14	2,05	17,55	0,36	0,98	4,13
<b>Dodecano</b>				0,38	4,23	26,56		1,69	6,47
<b>Tridecano</b>				0,72	7,2	39,07		1,53	8,77
		310073*	899212*						
<b>Tetradecano</b>				0,93	6,78	32,11	23,22	1,49	7,47
<b>Pentadecano</b>				1,06	6,27	30,43		2,88	6,72
		335366*	995395*				535315*		
							82020*		
							213712*		
<b>Hexadecano</b>				2,9	7,7	38,19		1,19	9,3
		57114*							
		286171*	727091*				327534*		
<b>Heptadecano</b>				0,82	4,23	19,79		1	4,7
		131564*							
		567150*					472372*	575032*	
			589267*						
<b>Octadecano</b>				0,77	3,66	15,49		0,15	3,74
								296676*	
		273478*	658206*				321543*	241152*	
		367620*					309765*		
			213260*				84783*		
<b>Nonadecano</b>					3,42	17,59		14,61	3,33
		120728*					109693*		
		207349*					287003*	285406*	
			603236*						
<b>Eicosano</b>		15,74	13,75		9,28			14,67	9,25
		268028*					427562*		
			954420*					455178*	
<b>Heneicosano</b>			14,16	14,5	10,41				10,53

O experimento aeróbio mostrou diversidade de produtos de quebra molecular, fato esperado pela reatividade da biorremediação aeróbia, porém a presença de produtos de quebra nos experimentos AN sugere que as quebras moleculares sofreram influência de outros parâmetros que não o tipo de experimento. A ausência de produtos de quebra provenientes de experimentos PA sustenta esta possibilidade. A presença de produtos de quebra nos experimentos AN mostra que houve atividade nestes experimentos. Desta forma, a adição de

nutrientes nos experimentos BI não foi fator diferenciador para a formação de produtos de quebra molecular.

Tabela 47 - Compostos quantificados no solo após tratamento aeróbio (continuação)

<b>Padrão</b>	<b>AN0,5</b>	<b>AN2</b>	<b>AN4</b>	<b>PA0,5</b>	<b>PA2</b>	<b>PA4,</b>	<b>BI0,5</b>	<b>BI2</b>	<b>BI4</b>
<b>Docosano</b>				0,51	1,49	6,57		23,52	1,16
							84140*		
							122394*		
							70879*		
		230876*	843772*				422332*	364572*	
							166667*		
		149582*					79972*		
<b>Tricosano</b>				2,79	3,09	8,12			0,12
		262407*	1036920*				431402*		
<b>Tetracosano</b>	29,97	31,05				5,16			24,5
		1000088*					670819*		
		98748*							
		192103*	1007473*	1506066*			318869*		
		225359*					642981*		
<b>Pentacosano</b>									
	130460*	191470*	195069*				152499*	363531*	
		101436*		1671744*			392829*		
	361025*	257502*	922295*				230035*		
	94581*			1369173*			364052*		
	82434*			1252137*			247030*		
	110343*	144247*					173432*		
	795633*	767935*		690744*			896169*	814929*	
							167737*		
				781668*					
	235987*	193132*					280487*		
		137160*					207145*		
							125435*		
				552930*					
							76582*		
				484685*					
							219136*		
				243259*					

Tabela 48 - Experimentos que apresentaram produtos de quebra de cadeia em experimento aeróbio

Origem	Experimento que apresentou produto*					
<b>Tridecano</b>	AN_2,0(1)	AN_4,0(1)				
<b>Hexadecano</b>	AN_2,0(1)	AN_4,0(1)	BI_0,5(3)			
<b>Heptadecano</b>	AN_2,0(3)	AN_4,0(1)	BI_0,5(1)			
<b>Octadecano</b>	AN_2,0(2)	AN_4,0(1)	BI_0,5(1)	BI_2,0(1)		
<b>Nonadecano</b>	AN_2,0(2)	AN_4,0(2)	BI_0,5(3)	BI_2,0(1)		
<b>Eicosano</b>	AN_2,0(2)	AN_4,0(1)	BI_0,5(2)	BI_2,0(1)		
<b>Heneicosano</b>	AN_2,0(1)	AN_4,0(1)	BI_0,5(1)	BI_2,0(1)		
<b>Tricosano</b>	AN_2,0(2)	AN_4,0(1)	BI_0,5(6)	BI_2,0(1)		
<b>Tetracosano</b>	AN_2,0(1)	AN_4,0(1)	BI_0,5(1)			
<b>Pentacosano</b>	AN_2,0(5)	AN_4,0(6)	BI_0,5(1)	BI_2,0(3)		
<b>Mais pesados</b>	AN_0,5(7)	AN_2,0(7)	AN_2,0(2)	PA_(9)	BI_0,5(16)	BI_2,0(2)

A Tabela 49 apresenta os resíduos de HPA no solo após o tratamento aeróbio. Diferentemente do tratamento anaeróbio, houve formação de compostos com massas próximas às massas do decano, undecano, dodecano e tridecano (COV favorecido).

Tabela 49 – Concentração de HPA no extrato dos reatores após 90 dias de tratamento aeróbio

	Concentração de HPA no extrato ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )							
	HPA1	HPA2	HPA3	HPA4	HPA5	HPA6	HPA7	HPA8
<b>Diesel B5 comercial</b>	611	201	27	553	215	38,1	29,6	33,9
<b>PA_0,5</b>	23,1	<LDQ	10,8	20,9	<LDQ	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>PA_2,0</b>	94,4	33,1	33,5	85,4	33,2	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>PA_4,0</b>	188,5	62,8	66,9	170,5	66,3	11,8	<LDQ	<LDQ
<b>AN_0,5</b>	22,9	<LDQ	10,9	28,1	<LDQ	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>AN_2,0</b>	79,1	26,1	28,1	71,6	27,8	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>AN_4,0</b>	186,9	61,5	66,4	169,1	65,7	12,7	<LDQ	<LDQ
<b>BI_0,5</b>	21,9	<LDQ	10,8	25,5	<LDQ	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>BI_2,0</b>	97,2	31,9	34,5	87,9	34,2	<LDQ	<LDQ	<LDQ
<b>BI_4,0</b>	184,2	60,6	65,4	166,8	64,8	16,7	<LDQ	<LDQ

HPA 1 (naftaleno), HPA 2 (acenaftileno), HPA 3 (acenafteno), HPA 4 (fluoreno), HPA 5 (fenantreno), HPA 6 (antraceno), HPA 7 (fluoranteno) e HPA 8 (pireno)

A variedade de compostos de natureza intermediária faz com que o estudo para a determinação da origem destes compostos seja dificultada pelo número de possibilidades de reações de craqueamento e conversão catalítica. A catálise enzimática não deve ser esquecida, sendo responsável pela maioria das reações observadas, porém estudos cinéticos e termodinâmicos para determinação das condições reacionais e posterior sugestão de proposta mecanística devem ser realizados.

### **3.6. Comparação entre os resultados do teste aeróbio e anaeróbio: avaliação semi-quantitativa da massa de compostos nos processos de biorremediação de solos contaminados por diesel B5**

Para ambos os experimentos (anaeróbio e aeróbio), a avaliação foi aproximada pela formação de compostos orgânicos intermediários aos existentes originalmente no diesel e que não foram quantificados conforme dito no subitem anterior. Desta forma, foram levados em consideração apenas os HPA remanescentes, os COV produzidos durante a biorremediação, o GEE emitidos e os hidrocarbonetos residuais no solo. Os cálculos foram baseados em função do número de moles de carbono presentes no diesel. Desta maneira, os COV e GEE foram convertidos em número de moles de carbono emitidos e os hidrocarbonetos remanescentes que foram quantificados em número de moles de carbono. Para o cálculo utilizou-se a fórmula química média para o diesel  $C_{16}H_{34}$  (que apresenta massa molar  $226 \text{ g mol}^{-1}$ ) e a relação molar entre diesel e carbono que se origina deste massa molar ( $1 \text{ mol de diesel} = 16 \text{ moles de carbono}$  ou  $226 \text{ g de diesel} = 182 \text{ g de carbono}$ ).

#### **3.6.1. Avaliação semi quantitativa do método anaeróbio**

A Tabela 50 mostra a quantidade em massa de diesel adicionada nos experimentos anaeróbios no início do tratamento. Esta massa foi convertida em massa de carbono levando-se em consideração a massa molar média das moléculas componentes da fração diesel. Na última coluna da tabela estão os valores de massa de carbono adicionados em cada experimento anaeróbio.

Tabela 50 – Massa de diesel adicionada por unidade de experimento anaeróbio

	<b>mi(g)</b>	<b>mi<sub>diesel</sub> (g)</b>	<b>n<sub>diesel</sub></b>	<b>n<sub>carbono</sub></b>	<b>mi<sub>carbono</sub> (g)</b>
<b>PA_0,5</b>	50	50,01	0,2212	3,540	42,48
<b>PA_2,0</b>	200	201,1	0,8899	14,23	170,8
<b>PA_4,0</b>	400	405,2	1,792	28,68	344,2
<b>AN_0,5</b>	50	51,08	0,2260	3,616	43,39
<b>AN_2,0</b>	200	201,6	0,8918	14,26	171,2
<b>AN_4,0</b>	400	400,3	1,771	28,33	340,0
<b>BI_0,5</b>	50	52,12	0,2306	3,689	44,27
<b>BI_2,0</b>	200	200,4	0,8865	14,18	170,20
<b>BI_4,0</b>	400	405,8	1,795	28,72	344,7

mi = massa inicial; n = número de moles

A partir deste ponto, a massa de carbono da fração diesel foi comparada com a massa de carbono emitida sob a forma de COV e GEE, após o tratamento ter sido finalizado. A Tabela 51 mostra os valores de massa de carbono que foram convertidas da emissão de COV e GEE mostrada anteriormente no corpo deste trabalho, porém na unidade  $\mu\text{g}$  por massa de solo em kg. A opção de não explicitar as emissões em unidades de concentração por tempo (tal qual as emissões no experimento aeróbio) deve-se ao fato de que as emissões de gases no experimento anaeróbio depender diretamente da velocidade de movimentação de cada gás, diferentemente das emissões no método aeróbio que sofreram influência direta da vazão de aeração do sistema.

As emissões de GEE e COV para o experimento anaeróbio se mostraram baixas quando comparadas às massas iniciais de contaminantes. O fato da contaminação ser de natureza gasosa faz com que pequenas massas possam se distribuir rapidamente pela atmosfera e produzir os efeitos indesejáveis ao meio ambiente, pois 1 mol de gás ocupa volume de 22,7 L, ou seja, volume considerável. Independentemente do valor baixo de emissão (massa), de acordo com as perspectivas atuais de pesquisas em combustíveis alternativos (menos poluentes), a geração de COV e GEE em processos de remediação não deve ser vista de forma positiva. Para o experimento anaeróbio, a geração de metano é espontânea e típica deste tipo de tratamento conforme discutido na literatura pesquisada, porém sob o ponto de vista da sustentabilidade, mostra-se não interessante, quer seja pela redução pequena da contaminação existente quer seja pela emissão de GEE durante o processo.

Tabela 51 - % de carbono emitida em massa (tratamento anaeróbio)

	<b>COV (m. de carbono – g)</b>	<b>GEE (m. de carbono - g)</b>	<b>massa total de carbono (COV + GEE)- g</b>	<b>% emitida</b>
<b>PA0,5</b>	1,467E-06	0,0003702	0,0003716	0,0008748
<b>PA2,0</b>	8,638E-06	0,0003732	0,0003819	0,0002235
<b>PA4,0</b>	1,681E-06	0,0003975	0,0003992	0,0001159
<b>AN0,5</b>	4,227E-06	0,0003923	0,0003966	0,0009139
<b>AN2,0</b>	8,099E-06	0,0004361	0,0004442	0,0002594
<b>AN4,0</b>	7,160E-06	0,0004111	0,0004183	0,0001230
<b>BI0,5</b>	5,169E-06	0,0003841	0,0003893	0,0008793
<b>BI2,0</b>	2,337E-05	0,0004108	0,0004341	0,0002550
<b>BI4,0</b>	0,001342	0,0004124	0,001754	0,0005090

### 3.6.2. Avaliação semi quantitativa do método aeróbio

O método utilizado para o cálculo do método aeróbio foi o mesmo utilizado para o processo anaeróbio, salvo que as unidades das emissões para o sistema anaeróbio estavam em  $\mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Os valores no número de mol e massa de carbono referente à massa de contaminante em casa experimento está mostrado na Tabela 52.

Tabela 52 - Massa de diesel adicionada por unidade de experimento aeróbio

	<b>mi(g)</b>	<b>mi<sub>diesel</sub> (g)</b>	<b>n<sub>diesel</sub></b>	<b>n<sub>carbono</sub></b>	<b>mi<sub>carbono</sub> (g)</b>
<b>PA_0,5</b>	50,00	50,12	0,2217	0,01386	42,57
<b>PA_2,0</b>	200,0	200,3	0,8861	0,05539	170,1
<b>PA_4,0</b>	400,0	40,72	0,1801	0,01126	34,59
<b>AN_0,5</b>	50,00	50,09	0,2216	0,01385	42,55
<b>AN_2,0</b>	200,0	200,2	0,8859	0,05537	170,1
<b>AN_4,0</b>	400,0	400,1	1,770	0,1106	339,9
<b>BI_0,5</b>	50,0	50,02	0,2213	0,01383	42,49
<b>BI_2,0</b>	200,0	200,22	0,8859	0,0553	170,09
<b>BI_4,0</b>	400,0	400,7	1,773	0,1108	340,41

A Tabela 53 mostra os valores de massa de carbono referente às emissões de COV e GEE para o período e a taxa de emissão de carbono (em massa) para o experimento analisado. Nota-se claramente o aumento na atividade microbiana em sistemas aerados quando comparados aos experimentos anaeróbios. A degradação de moléculas orgânicas pelo oxigênio do ar também deve ser considerado (embora o ambiente oxidante não seja favorável

pela falta de catalisadores). Se a rota de degradação for enzimática, esta possibilidade deve ser levantada com mais ênfase.

O estudo estatístico descritivo já havia indicado que as emissões não variavam conforme as concentrações de contaminantes e isto pode ser comprovado pelos resultados das emissões do estudo aeróbio. Neste experimento (onde as atividades microbianas esperadas eram maiores que nos experimentos anaeróbios), percebeu-se que as correlações de Spearman se confirmaram pelos resultados globais expressos na Tabela 61. Maiores estudos sobre as rotas de degradação enzimáticas deverão ser realizados para elucidação do mecanismos de degradação e posterior qualificação e quantificação dos produtos reacionais. A partir deste conjunto de resultados é o fechamento das massas deverá ser feito.

Alguns critérios que contribuíram negativamente para o fechamento deste balanço podem ser discutidos aqui: embora o  $N_2O$  se apresente como GEE e tenha sido emitido pelo processo ao longo da biorremediação estudada, não pode entrar neste balanço por não apresentar carbono em sua estrutura. Da mesma forma, as unidades das emissões dos sistemas anaeróbios e aeróbios foram diferentes, fato que dificulta o acerto neste estudo de fechamento de massas: enquanto o sistema anaeróbio teve os gases emitidos na velocidade espacial de cada gás, os gases formados pelo estudo aeróbio tiveram suas velocidades influenciadas pela vazão de aeração. Desta maneira, enquanto os gases (COV e GEE) emitidos pelo sistema anaeróbio tiveram sua unidade baseada em massa de gás emitido por massa de solo pelo período de 30 dias, a emissão dos métodos aeróbios levou em consideração a vazão de aeração que promoveu a inserção de ar durante 8 horas ininterruptas, 3 vezes ao dia. A parcela de hidrocarbonetos que não foram totalmente quantificados pela falta de qualificação de todos os produtos formados agiu como fator negativo de esclarecimento de todos os produtos formados no processo.

A dúvida inicial de que a formação de metano nos experimentos anaeróbios poderia ser somente proveniente de reações metanogênicas descritas pela literatura pesquisada foi posta de lado pela formação deste gás no estudo aeróbio de tratamento. Desta maneira, a biorremediação atuou na redução da contaminação existente, porém com a geração de GEE e COV que torna o processo sustentavelmente não interessante.

Este detalhe mostra que os processos de biorremediação não podem ser utilizados como projetos de MDL como pensado no início desta tese. A geração de gases de efeito estufa em processos de tratamento de poluentes não condiz com os preceitos dos MDL acertados durante a Convenção do Clima e a Agenda 21.

Tabela 53 - % de carbono emitida em massa (tratamento aeróbio)

	<b>COV</b> <b>(m. de carbono – g)</b>	<b>GEE</b> <b>(m. de carbono - g)</b>	<b>massa total de carbono</b> <b>emitida (COV + GEE)- g</b>	<b>% emitida</b>
<b>PA_0,5</b>	0,0738	1,043	1,117	41,98
<b>PA_2,0</b>	0,1146	1,060	1,175	11,04
<b>PA_4,0</b>	0,1519	1,128	1,280	59,20
<b>AN_0,5</b>	0,0717	1,122	1,194	44,91
<b>AN_2,0</b>	0,1096	1,224	1,334	12,54
<b>AN_4,0</b>	0,1310	1,194	1,325	6,239
<b>BI_0,5</b>	0,0718	1,132	1,204	45,35
<b>BI_2,0</b>	0,1061	1,226	1,332	12,53
<b>BI_4,0</b>	0,1416	1,299	1,441	6,774

## 4. Conclusão

Esta pesquisa foi motivada pela dúvida sobre a eficácia dos tratamentos de biorremediação relacionados à remoção dos contaminantes presentes no solo, porém de forma sustentável. A dúvida sobre emissões de COV e GEE causadas pelo próprio tratamento foi esclarecida, porém as respostas dos tratamentos não foi a esperada.

Os estudo estatístico descritivo contribuiu para o detalhamento das informações reveladas no universo de amostragem destes experimentos.

O estudo da contaminação do solo por petróleo bruto, indicou que emissões poderiam ocorrer em processos de atenuação natural de solos contaminados com contaminante denso como o petróleo. Esta etapa serviu como parâmetro para melhor direcionamento do contaminantes estudado.

O estudo anaeróbio indicou emissão de GEE e COV, bem como mudança na hierarquização de compostos remanescentes no solo após o tratamento, o que mostra que a atividade microbiana ocorreu, sobretudo nos experimentos bioestimulados. Em contrapartida, a observação de atividade microbiana em experimentos teoricamente abióticos confirmou a ineficiência dos sistemas utilizados para esterilização do solo. Este aspecto foi observados nos dois experimentos testados. E necessário maior estudo sobre as modificações estruturais dos componentes do diesel em processos biorremediados com a qualificação e quantificação de todas as substâncias formadas para a completa elucidação dos mecanismos de degradação anaeróbica referente à geração de gases (COV e GEE).

A formação conhecida de metano em sistemas aeróbios de tratamento fez com que fosse necessário submeter o solo ao mesmo contaminante, porém em condições aeróbicas. Esta segunda etapa forneceu resultados importantes no tocante ao aumento das emissões de todos os GEE e COV pesquisados. Ao mesmo tempo, como o CH<sub>4</sub> também foi formado nesta etapa, o que mostrou a independência da emissão deste GEE em relação ao tipo de experimento efetuado.

O experimento aeróbio apresentou maior emissão de GEE e COV que o experimento anaeróbio, porém estatisticamente os resultados não foram coincidentes com os índices circulares calculados a partir do método descritivo utilizado.

A falta de resposta coerente em relação aos índices circulares ou elos de correlação indicam que os processos de degradação recebem influência de outros fatores que não

somente a concentração de contaminante. Esta característica foi observada tanto no estudo anaeróbio quanto no estudo aeróbio.

Alguns pontos podem ser discutidos aqui para avaliar a problemática encontrada com os índices circulares, com os CV e ao mesmo tempo baixos valores de desvio padrão. Houve dificuldade de homogeneização de alguns experimentos, fato que pode ter favorecido a redução da atividade em alguns e consequente aumento de atividade em outros. Esta dificuldade na homogeneização do contaminante no solo estudado pode provocar dois fatos que colaboram negativamente para o andamento do experimento:

- a formação de "bolsões" de contaminante não disperso no solo dificulta a movimentação das moléculas de água imprescindíveis para o andamento do processo aeróbio. Em relação ao anaeróbio, estes bolsões atuam como restritores de regiões a serem remediadas para os processos anaeróbios onde as atividades microbianas já são notadamente menores;
- a falta de homogeneidade na mistura solo + contaminantes interfere na dispersão tanto dos nutrientes para os experimentos bioestimulados como para a distribuição de compostos para esterilização do solo. Este comentário indica que esta falta de homogeneidade pode ter sido a responsável pela falha na esterilização do solo em estudo.

Como os processos estudados tem como parâmetro as rotas enzimáticas como responsáveis pela degradação observada (as condições brandas bem como ausência de catalisadores poderosos onde os contaminantes pudessem ser degradadas via rota diferenciada de degradação), aprofundar o estudo sobre as rotas possíveis bem como seleção de contaminante e adequação das condições de contorno para o fechamento das melhores condições experimentais pode favorecer e ajudar a elucidar melhor a problemática levantada neste estudo.

Independentemente das propostas para resolução de problemas encontrados no desenvolvimento deste estudo, algumas questões puderam ser respondidas:

- os processos de biorremediação não poderiam ser utilizados como projetos de MDL e consequentemente fazerem parte de estratégias para geração de créditos de carbono e negociação em bolsas de créditos de carbono pela geração de GEE e COV (não somente no processo aeróbio, mas também no processo anaeróbio de tratamento);

- os processos de biorremediação de solos contaminados não apresentam associação das emissões com a concentração de contaminante utilizados. Isto levanta a possibilidade de que solos contaminados com pouco ou quase nenhum óleo possa gerar maior emissão de COV E GEE quando tratado. Para melhor esclarecimento desta característica do processo deve ser realizado estudo mais aprofundado sobre a relação entre a dispersão do contaminante no solo e o teor de COV E GEE observados;
- Novos estudos deverão ser realizados com universos amostrais maiores para que se possa realizar estatística multivariada como método para avaliação das respostas dos tratamentos. O estudo descritivo da estatística sugere algumas informações, porém somente o estudo quantitativo aprofundado serviria para responder melhor aos questionamentos levantados.
- O aumento do tempo de experimento poderia ser tentado, porém os gases formados (que apresentam riscos ambientais como os COV e os GEE) são liberados na etapa inicial de tratamento. O aumento do tempo de experimentação serviria como efeito para eliminar alguma dúvida em relação a esta característica de processo;
- Não ficou clara a origem de compostos anteriormente não presentes no diesel e presentes no solo ao final dos experimentos. Estes mecanismos de conversão não puderam ser desvendados pela ausência da qualificação do produto, porém a confirmação de que estas etapas reacionais existem já serve como força motriz para alavancar novos estudos nesta área;

#### 4.1. Propostas futuras

É necessário que seja feita a qualificação e quantificação de todos os compostos formados durante o processo de remediação de solos contaminados (anaeróbio e aeróbio) para o fechamento das massas envolvidas nos dois processos de tratamento. A realização do aumento do número de amostras (redução no intervalo entre as coletas de amostras) pode favorecer a eludidação dos mecanismos reacionais existentes bem como propiciar o tratamento estatístico multivariado, procedimento importante para o mapeamento completo dos dados obtidos.

## 5 BIBLIOGRAFIA

ACTON, D.W.; BARKER, J.F. In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic groundwaters. *Journal of Contamination Hydrology*, v. 9, p. 325-352, 1992.

AGUIAR, C. R. C. LOPES, B. C.; BARBOSA, M. V. D.; BALIEIRO, F. C.; GOMES, M. M. Fitorremediação de solos contaminados por petróleo. *Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas*. Rio de Janeiro, v. 6, n.1, p. 6-9, 2012.

**AGUIAR, C. R. C. *Desempenho de soja e braquiária na fitorremediação de solos contaminados com petróleo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.**

ALKORTA, I.; GABIRSU, C. Phytoremediation of organic contaminants in soils. *Bioresource Technology*, v. 79, p. 273-276, 2001.

ALEXANDER, M. *Biodegradation and bioremediation*. 2. ed. San Diego, USA: Academic Press, 1999. 239 p.

AMELLAL, N.; PORTAL J-M.; BERTHELIN J. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. *Applied Geochemistry*, v. 16, n.14, p. 1611-1619 , 2001.

ANDRADE, J.C.M.E.; MAHLER, C.F. Soil Phytoremediation. In: International Conference on Environmental Geotechnics. Rio de Janeiro, v.2, p. 875-881, 2002.

ANDRADE, J. A., AUGUSTO, F., JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação e solos contaminados por petróleo e seus derivados. *Eclética Química*, v. 3, p. 17-43, 2010.

ANEEL: AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. *Atlas de energia elétrica no Brasil*. Brasília. 2002.

ARBILLA, G.; CESAR, M.; FIGUEIREDO, L.; LORENA, S. 2007. Contribuição da queima de combustíveis derivados de petróleo às emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Anais do 4º Congresso de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo de Gás.

ASTON, M. S.; ALBERTY, M. W.; McLean, M. R.; DE JONG, H. J.; ARMAGOST, K. Drilling Fluids for Wellbore Strengthening. Society of Petroleum Engineers. BP Exploration, Texas, Dallas, p. 2-4, 2004. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=00087130>>. Acesso em: 28/06/2011.

ATLAS, R. M., BARTHA, R. *Microbial ecology: fundamentals and applications*. 4th ed. Menlo Park: Benjamin/Cummings, 1998.

AUSMA, S.; EDWARDS, G. C.; FITZGERALD-HUBBLE, C. R.; HALFPENNE, L. M.; GILLESPIE, T. J.; MORTIMER, W. P. Volatile hydrocarbon emissions from a diesel fuel contaminated soil bioremediation facility. *Journal of the Air and Waste Management Association*, v.52, n. 7, p. 769-780, 2002.

AVANZI, J. C.; BORGES, L. A. C.; CARVALHO, R. Proteção legal do solo e dos recursos hídricos no Brasil. *Revista em Agronegócios e Meio Ambiente*, v.2, n. 2, p. 115-128, 2009.

AZEVEDO, J. A. H.; ARAÚJO, R. J.; SILVA, G. M. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão. *Holos*, v.1, p. 102-114, 2013.

BAIRD, C. *Química ambiental*. 2 ed., Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BAMFORTH, S. M.; SINGLETON, I. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, v.80, n. 7, p. 723-736, 2005.

BANERJI, S. K.; ZAPPI, M. E.; TEETER, C. L., GUNNISON, D.; CULLINANE, M. J.; MORGAN, R. T. Bioremediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbons using bioslurry reactors. Washington, DC: U.S. Army Corps of Engineers, 1995, 61 p.

BARBETTA, P. A.; REIS, M. M.; BORNIA, A. C. Estatística para cursos de engenharia e informática. São Paulo: Atlas, 2004.

BARBOSA, Vanessa. Os 10 maiores acidentes petrolíferos da história: Juntos, eles respondem por 68% dos vazamentos de petróleo mais graves já registrados nos últimos 70 anos. *Exame*, São Paulo, 06 maio 2010. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/meio-ambiente-e-energia/noticias/10-maiores-acidentes-petroliferos-historia-556774>>. Acesso em: 08 maio 2012

BARRET, M.; CARRIÈRE, H.; DELGADILLO, K.; PATUREAU, D. PAH fate during the anaerobic digestion of contaminated sludge: do bioavailability and/or cometabolism limit their biodegradation? *Water Research*, v. 44, n. 13, p. 3797-3806, 2010.

BENNETT, J. W.; CHILDRESS, A.; WHUNCH, K. Fungi in bioremediation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 37, n. 3-4, 1996, p. 244-245  
J.W. Bennett, A. Childress, K. Wunch, 1996.

BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. O.; OKEKE, B.; FRANKENBERGER JÚNIOR, W. T. Bioremediation of soil contaminated by diesel oil. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 34, n. 1, p. 65-68, 2003.

BENTO F. M.; CAMARGO, F. A. O.; OKEKE, B. C.; FRANKENBERGER JÚNIOR, W. T. Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 9, p. 1049-1055, 2005.

BERG, J. M.; STRYER, L.; TYMOCZKO, J. L. Bioquímica. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.

BERNOTH, L.; FIRTH, I.; McALLISTER, P.; RHODES, S. Biotechnologies for remediation and pollution control in the mining industry. *Minerals & Metallurgical Processing*, v. 17, n. 2, p. 105-111, 2000.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.ang.gov.br>>. Acesso em 10 de julho de 2013.

\_\_\_\_\_. Ministério das Minas e Energia. *Balço Energético Nacional*, 2011. ANO-BASE 2010. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas\\_publicacoes.html](http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html)>. Acesso em: 09 jul. 2013.

\_\_\_\_\_. Ministério da Ciência e Tecnologia. Status atual das atividades de MDL no Brasil e no Mundo. Ministério da Ciência e tecnologia: última compilação do site da CQNUMC. 2010. Acesso em 02 jul. 2010.

\_\_\_\_\_. Ministério da Ciência e Tecnologia. Protocolo de Quioto. Ministério da Ciência e tecnologia: última compilação do site da CQNUMC. 2010. Acesso em 02 jul. 2010.

BRINKMANN, D.; RÖHRS, J.; SCHÜGERL, K. Bioremediation of diesel fuel contaminated soil in a rotating bioreactor. Part I: Influence of oxygen saturation. *Chemical Engineering Technology*, v. 21, n. 2, p. 168-172, 1998.

BURKEN, J. G.; SCHNOOR, J.L. Phytoremediation: Plant Uptake of Atrazine and Role of root Exudates. *Journal of Environmental Engineering*, v.122, n.11 p. 958-963, 1996.

CARVALHO, P. G. Meio Ambiente e Políticas Públicas: A FEEMA diante da Poluição Industrial. In: PÁDUA, J. et al. (org.) *Ecologia e política no Brasil*. Rio de Janeiro: IUPERJ, 1987.

CEL scientific corporation. Site institucional. Disponível em: <<http://www.celscientific.com/>>. Acesso em: 29 jun. 2013.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. *Manual de capacitação sobre mudança climática e projetos de mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL)* - Ed. rev. e atual. Brasília, 2010.

CERNIGLIA, C. E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*, v. 3, n. 2-3, p. 351-368, 1992.

CERNIGLIA, C.E. Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. *Journal of Industrial Microbiology Biotechnology*, v.19, p. 324-333, 1997.

CERNIGLIA, C. E., Sutherland, J.B.; Crow, S.A. Fungal metabolism of aromatic hydrocarbons. In: Winkelmann, G. (Ed.), *Microbial degradation of natural products*. Weinheim: Verlag Chemie Press, p. 193-217, 1992.

CLARK, R. B. *Marine Pollution*. Oxford: Oxford University Press, 2001. 248 p.

COMPERJ: Complexo Petroquímico do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.comperj.rj.gov.br>>. Acessado em 02/02/2013.

CONNAN, J. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In Brooks, J.; Welte, D. H. (Ed.) *Advances in Petroleum Geochemistry*. London: Academic Press, p. 299-335, 1984.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, v. 40, n. 35, p. 6821-6826, 2006.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; A two-year of aromatic hydrocarbons monitoring at the downtown area of the city of Rio de Janeiro. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.18, n. 3, p. 539-543, 2007.

\_\_\_\_\_. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, v.42, n. 4, p. 769-775, 2008.

COSTA, G.M. ; OLIVEIRA, T.B. ; SODRÉ, E.D. ; MARQUES, M. ; CORRÊA, S.M. . Design, construção e operação de biorreator aeróbio em escala piloto para biorremediação de solos contaminados com petróleo e derivados. In: 24o CBESA: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007, Belo Horizonte. Anais do 24o CBESA. Rio de Janeiro: ABES, 2007.

COULON, F.; DELILLE, D. Influence of substratum on the degradation processes in diesel polluted sub-Antarctic soils (Crozet Archipelago). *Polar Biology*, v. 29, n. 9, p. 806-812, 2006.

CUNNINGHAM, S. D., ANDERSON, T. A., SCHWAB, P. A., HSU, F. C. Phytoremediation soils contaminated with organic pollutants. *Advanced Agronomy*, v. 56, p. 55-114, 1996.

DA CRUZ, G. F.; VASCONCELLOS, S. P.; ANGOLINI, C. F. F.; DELLAGNEZZE, B. M.; GARCIA, I. N. S.; OLIVEIRA, V. M.; SANTOS NETO, E. V.; MARCAIOLI, A. J. Could petroleum biodegradation be a joint achievement of aerobic and anaerobic microorganisms in deep sea reservoirs? *AMB Express*, v. 1, p. 45-47, 2011.

DE CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; DOS SANTOS, J. C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química Nova*, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.

DE OLIVEIRA, C. R.; VECHIA, I. D.; MADUREIRA, L. A. S. Avaliação da biodegradação de pireno pela microbiota de manguezais da Ilha de Santa Catarina, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, v. 21, n. 3, p. 274-281, 2007.

DIAS, F. R. R.; FERREIRA, V. F. Uma visão dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica. *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 6, p.840-871, 2012. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/371/291>>. Acesso em: 03/06/2013.

DÍAZ, E. Bacterial degradation of aromatic pollutants: a paradigm of metabolic versatility. *International Microbiology*, v. 7, n.3, p. 173-180, 2004.

DIPLOCK, E.E. Predicting bioremediation of hydrocarbons: laboratory to field scale. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 6, p. 1831-1840, 2009.

DOMINGUEZ-ROSADO, E.; PICHTEL, J. Phytoremediation of soil contaminated with used motor oil: II. Greenhouse Studies. *Environmental Engineering Science*, v. 21, n. 2, p. 157-168, 2004.

\_\_\_\_\_. Transformation of fulvic substances in the rhizosphere during phytoremediation of used motor oil. *Journal of Environmental Science and Health, part A*, v. 39, n. 9, p. 2369-2381, 2004. DUNNE, T.; LEOPOLD, L. B. *Water in environmental planning*. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1978.

EIBES, G.; CAJTHMAL, T.; MOREIRA, M. T.; FEIJOO, G.; LEMA, J.M. Enzymatic degradation of anthracene, dibenzothiophene and pyrene by manganese peroxidase in media containing acetone. *Chemosphere*, v. 64, n. 3, p. 408–414, 2006.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise química para avaliação de fertilidade do solo*. 1 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 42 p.

\_\_\_\_\_. *Sistema brasileiro de classificação de solos (SIBICS)*. 2. Ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009. 412 p.

ENSIGN, S. A. Microbial metabolism of aliphatic alkenes. *Biochemistry*, v.40 p. 5845-5853, 2001.

ESTADO DE SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Áreas contaminadas. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas>>. Acesso em: 06 maio 2013.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Introduction to phytoremediation. Disponível em <<http://www.clu-in.org/download/remed/introphyto.pdf>>. Acesso em 13 fev. de 2010.

EWEIS, J.B., ERGAS, S.J., CHANG, D.P.Y.; SCHROEDER, E.D. *Bioremediation principles*. Boston: WCB/McGraw-Hill, 1998. p. 296

FAHIM, M. A., AL- SAAF, T., ELKILANI, A. S., LEIRAS, A. C. Introdução ao refino de petróleo. Rio de Janeiro: Campus Elsevier, 2011.

FARIA, A. M. L.; LAURENCEL, L. C. *Números índices*. Depto de Estatística, Instituto de Matemática da Universidade Federal Fluminense. Ed. UFF, 2005. Disponível em: <<http://www.uff.br/ieeanamariafarias/numerosindices.pdf>>. Acesso em 28 agosto de 2013.

FERREIRA, L. C. *A questão ambiental: sustentabilidade e políticas públicas no Brasil*. São Paulo: Ed. Boitempo, 1998.

FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, v. 59, n. 10, p. 1427 – 1437, 2005.

FOGHT, J. Anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons: pathways and prospects. *Journal of Molecular and Microbiology and Biotechnology*, v. 15, n. 2-3, p. 93-120, 2008.

FABER, K. *Biotransformations in organic chemistry*. 6th ed. Ed. Wiley, 2011. 423 p.

FRANCISCO J. L.; FRANÇA, K. C. *Métodos de tratamento de resíduos de petróleo*. Rio de Janeiro: Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro – REDETEC, 2007. 22 p.

FREEMAN, H. M., HARRIS, E. F. *Hazardous waste remediation: innovative treatment technologies*. Lancaster: Technomic, 1995. 342 p.

FRICK, C. M.; FARREL, R. E.; GERMIDA, J. J. *Assessment of phytoremediation as an in-situ technique for cleaning oil-contaminated sites*. Saskatoon: University of Saskatchewan (Department of Soil Science)-Canada, 1999.

GAMENARA, D., SEOANE, G., MENDEZ, P. S., De MARIÁ, P. D. *Redox biocatalysis: fundamentals and applications*. 1st ed. Ed. Wiley, 2012. 537p.

GAN, S., LAU, E.V.; NG, H.K. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, n. 2-3, p. 532-549, 2009.

GARCIA, M. R. D. *Contribuição dos efluentes urbano-industriais da cidade do Rio de Janeiro por contaminação por HPA's de sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos*.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

GAUTO, M. A. *Petróleo S.A. – exploração, produção, refino e derivados*. São Paulo: Ed. Moderna, 2011. 130 p.

GEOFÍSICA Brasil. Site institucional. Disponível em: <<http://www.geofisicabrasil.com/>>. Acesso em: 21 mar. 2012.

GIBOTTI, M., J. *Subsídios geológico-geotécnicos para a implantação de tanques de armazenagem subterrânea de combustíveis: estudo de caso em um solo da formação Rio Claro*. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Unesp, Rio Claro, 1999.

GUERREIRO, M. C. *Estudos mecanísticos da oxidação seletiva de hidrocarbonetos funcionalizados pelo sistema GIF*. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Departamento de Química Inorgânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

GUIGUER, N. *Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento*. Ontário: Ed. Waterloo Hydrogeologic, 2000. 356 p.

GÜNTHER, T., SACK, U., HOFRICHTER, M., LAETZ, M.. Oxidation of PAH and PAH-derivatives by fungal and plant oxidoreductases. *Journal of Basic Microbiology*, v. 38, n. 2, p. 113–122, 1998.

HARITASH, A.K., & KAUSHIK, C.P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 1-3, p. 1-15, 2009.

HINES, W. W.; MONTGOMERY, D. C.; GOLDSMAN, D. M.; BORROR, C. M. Probabilidade e estatística na engenharia . 5. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012. 476 p.

HEAD, I. M.; JONES, D. M.; LARTER, S. R.; Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature*, v. 426, p. 344-351, 2003.

INDIO DO BRASIL, N.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. *Processamento de petróleo e gás*. São Paulo: Ed. LTC, 2011. 288 p.

INOVAÇÃO tecnológica: tudo o que acontece na fronteira do conhecimento. Site institucional. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/index.php>>. Acesso em: 22 mar. 2012.

JACQUES, R., SEMINOTI, J. *Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos*. São Gabriel: UNIPAMPA, 2006.

JAIN, R. M.; MODY, K. H.; KESHRI, J.; JHA, B. Biological neutralization of chlor-alkali industry wastewater. *Marine Pollution Bulletin*. V. 62, n. 11, p. 2377-2383, 2011.

JARAMILLO, I.R. Fundamentos teórico-práticos de temas selectos de la ciência del sueco. Parte 1, Universidad Autónoma Metropolitana, México. Apud: OLIVEIRA, F.R.; MILLIOLI, V.S. Utilização de técnica de bioestímulo, avaliando-se parâmetros como relação nutricional e umidade na biorremediação de solo contaminado com óleo cru. XIII J.I.C., CETEM, 1996.

JOHNSEN, A.R., WICK, L.Y. & HARMS, H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, v. 133, n. 1, p. 71–84, 2005.

JOHNSON, R. J.; SMITH, B. E.; ROWLAND, S. J.; WHITBY, C. Biodegradation of alkyl branched aromatic alkanolic naphthenic acids by *Pseudomonas putida* KT2440. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 81, p. 3-8, 2013.

KLAASSEN, C. D.; WATKINS, J. B. *Fundamentos de toxicologia de Casarett e Doul*. 2. ed. Porto Alegre: Ed. AMGH, 2012. 459 p.

LEE, T. H., BYUN, I. G., KIM, Y. O., HWANG, I. S., PARK, T. J. Monitoring biodegradation of diesel fuel in bioventing processes using in situ respiration rate. *Water Science Technology*, v.53, n. 4-5, p. 263- 272, 2006.

LI, X.Z., LIN, X.G., ZHANG, J., WU, Y.C., YIN, R., FENG, Y.Z. & WANG Y. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by crude extracts from spent mushroom substrate and its possible mechanisms. *Current Microbiology*, v. 60, n. 5, p. 336-342, 2010.

LIDE, D. R. *CRC Handbook of chemistry and physics*. 81st ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 2556 p.

LIMA, A. W. O.; ANGNES, L. Biocatálise em meios não aquosos: fundamentos e aplicações em química analítica. *Química Nova*, v. 22, n. 2, p. 229-245, 1999.

LOPES, J. A.. *Estudo de biopilhas em escala de bancada no tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo*. Tese de Doutorado (Doutorado em Meio Ambiente). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012.

MA, H.; LIU, M.; LI, S.; WU, Q.; CHEN, J.; CHEN, G. Application of polyhydroxyalkanoate synthesis regulatory protein PhaR as a bio-surfactant and bactericidal agent. *Journal of Biotechnology*, v. 166, n. 1-2, p. 34-41, 2013.

MACKAY, D.; SHIU, W. Y. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *Journal Physical Chemistry*, v. 10, n. 4, p. 1175-1199, 1981.

MARIANO, J. B. *Impactos ambientais do refino de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2005. 228 p.

MARTINO, C.; LÓPEZ, N. I.; IUSTMAN, L. J, R. Isolation and characterization of benzene, toluene and xylene degrading pseudomonas sp. selected as candidates for bioremediation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 67, p.15-20, 2012.

MATHEW, M.; TAN, L. R.; YANG, X.; BAXTER, M.; SENIOR, E. Bioremediation of 6% [w/w] diesel-contaminated Mainland soil in Singapore; comparison of different biostimulation and bioaugmentation treatments. *Engineering in Life Science*, v. 6, n. 1, p. 63-67, 2006.

MECKENSTOCK, R.U.; SAFINOWSKI, M.; GRIEBLER, C.. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 49, n. 1, p. 27-36, 2004.

MILLER, D. E.; HOLBA, A. G.; HUGHES, W. B. Effects of biodegradation on crude oils. *AAPG Studies in Geology*, v. 25, p. 233-241, 1987.

MOLINA-BARAHONA, L.; RODRÍGUEZ-VAZQUEZ, R.; HERNÁNDEZ-VELASCO, M.; VEGA-JARQUÍN, C.; ZAPATA-PÉREZ, O.; MENDOZA-CANTÚ, A.; ALBORES, A. Diesel removal from contaminated soils by biostimulation and supplementation with crop residues. *Applied Soil Ecology*, v. 27, n. 2, p. 165-175, 2004.

MORENO, F. N.; CORSEUIL, H. X. Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 6, n. 1, p. 1-7, 2001.

NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. Efeito de alterações nas características do solo sobre a degradação de hexaclorobenzeno. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 30, n. 3, p. 575-582, 2006.

NAMARI, D. *Seasonal and long term storage of ballet municipal solid waste*. Tese de Ph.D. Lund University, Sweden, 2006.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; OLIVEIRA, L. F. V. F.; BAREK, J. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados nitrados: uma revisão metodológica. *Química Nova*, v. 23, n. 6, p. 715-773, 2000.

OLIVEIRA, L. S. C.; PIMENTA, H. C. D.; GOUVINHOS, R. P. As políticas públicas ambientais do Nordeste brasileiro e as operações produtivas: um estudo comparativo sobre seus princípios e instrumentos no âmbito estadual. *Revista de Gestão Industrial*, v.8, n. 2, p. 134-163, 2012.

OLIVEIRA, E. M.; SOUTO, J. S. Mesofauna edáfica como indicadora de áreas degradadas. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 6, n. 1, p. 1-9, 2011.

PEDROZO, 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*, 12, 2002, 246p.

PELCZAR, JR., J. M.; CHAN, E. C. S; KRIEG, N. R.- *Microbiologia: conceitos e aplicações* – Volume 2, 2.ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1997. 517 p.

PENG, R. H.; XIONG, A. S.; XUE, Y.; FU, X. Y.; GAO, F.; ZHAO, W.; TIAN, Y. S.; YAO, Q. H. Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 32, n. 6, p. 927–955, 2008.

PEREIRA, C. A.; MARQUES, M. R.; PÉREZ, D. V. Avaliação da potencialidade de processos pseudofenton para remediação de solos contaminados por diesel. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2200-2202, 2009.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. The biomarker guide: biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history. 2nd Ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 704 p, 2007.

PETROBRÁS. Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro. **Comperj**: conheça o empreendimento. Disponível em: <<http://www.comperj.com.br/producao.aspx>>. Acesso em: 12 jul. 2013.

PIRES, F. R.; SOUZA, C. M.; SILVA, A. A.; PROCÓPIO, S. O.; FERREIRA, L. R. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. *Planta Daninha*, v. 21, n. 2, p. 335-341, 2003.

PLETSCH, M.; CHARLWOOD, B. V.; ARAÚJO, B. S. Fitorremediação da águas e solos poluídos. *Biotechnology Ciência & Desenvolvimento*, v. 11, p. 26-29, 1999.

RAMOS, A. S.. Eisenia foetida como bioindicador na avaliação da toxicidade de solos contaminados por óleo cru e solos biorremediados. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

REICHARDT, K.; SOUZA, D. L. Estimativa da capacidade de campo. *Revista Brasileira Ciências do Solo*, Campinas, v. 20, p. 183-189, 1996.

RINKLEBE, J.; DURING, J.; OVERESCH, M.; LAING, G. J.; WENRICH, R.; STÄRK, H.; MOTHE, S. Dynamics of mercury fluxes and their controlling factors in large Hg-polluted floodplain areas, v. 158, n. 1, p. 308 – 318, 2010.

RIGOTTO, R. Mecanismos regulatórios da relação indústria e meio ambiente. *Revista Eletrônica da Associação Brasileira para o Desenvolvimento de Lideranças*. Disponível em: <[www.abdl.org.br](http://www.abdl.org.br)>. Acesso em: 04 jul. 2013.

ROBERTS, E. R. *Remediation of petroleum contaminated soils: biological, physical, and chemical processes*. Boca Raton: CRS-Press, 1998. 576 p.

RODRIGUES, A.; NOGUEIRA, R.; MELO, L. F.; BRITO, A. G. Effect of low concentrations of synthetic surfactants on polycyclic aromatic hydrocarbons biodegradation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 83, p. 48-55, 2013.

RODRIGUEZ, C. P. M. *A influência das características dos solos na remediação de solos contaminados através de processos oxidativos avançados com persulfato e reagente de Fenton*. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SÁ LEITÃO, G.; MORITA, D. M.; MANFREDINI, S.; RIVIERA, I. N. G. Viabilidade da aplicação do método respirométrico de Bartha para determinação da biodegradação de poluentes ou resíduos em latossolos. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.12, n. 1, p. 71-78, 2007.

SACCHI A.; MOUNEYRAC C.; BOLOGNESI C.; SCIUTTO A.; ROGGIERI P.; FUSI M.; BEONE G. M.; CAPRI E. Biomonitoring study of an estuarine coastal ecosystem, the Sacca di Goro lagoon using *Ruditapes philippinarum* (Mollusca: Bivalvia). *Environmental Pollution*, v. 177, p. 82-89, 2013.

SANCHES, L. E. A. *Desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental*. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.

SANTOS, R. M. Avaliação da adição da casca de coco verde, como material estruturante, na biorremediação de solo contaminado por petróleo, 143 p. 2007. Dissertação de Mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

SARKAR, D.; FERGUSON, M.; DATA, R.; BIRNBAUM, S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. *Environmental Pollution*, v. 136, n. 1, p. 187-195, 2005.

SCHNOOR, J.L.; LICHT, L.A.; MCCUTCHEON, S.C.; WOLFE, L.N.; CARREIRA, L.H. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environmental Science and Technology*, v. 29, n. 7, p. 318 - 323, 1995.

SCHULTE, P.; BAYER, A.; KUHN, F.; LUY, T.; VOLKMER, M. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Fe<sup>2+</sup> processes for the oxidation of hazardous wastes. *Ozone Science & Engineering*, v. 17, n. 2, p. 119-134, 1995.

**SEABRA, P. N. C.. *Aplicação de biopilha na biorremediação de solos argilosos contaminados por petróleo*. 2005. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.**

SEO, J.; KEYN, Y.; LI, Q. X. Bacterial Degradation of Aromatic Compounds. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 6, n. 1, p. 278-309, 2009.

SHIE, J. L.; LIN, J. P.; CAN, C. Y.; WU, C. H.; LEE, D. J.; CHANG, C. F.; CHEN, Y. H. Oxidative thermal treatment of oil sludge at low heating rates. *Energy Fuels*, v. 18, n. 5, p. 1272-1281, 2004.

SICILIANO, A. M. Estudo do impacto do complexo petroquímico COMPERJ na atmosfera. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SIEGEL, S. *Estatística não paramétrica* (para as ciências do comportamento). Rio de Janeiro: Ed. McGraw Hill, 1981. 349 p.

SILVA, E.; FIALHO, A. M.; SÁ-CORREIA, I.; BURNS, R. G.; SHAW, L. J. Combined bioaugmentation and biostimulation to cleanup soil contaminated with high concentrations of atrazine. *Environmental Science and Technology*, v. 38, n. 2, p. 632-637, 2004.

SMYTH, A. J.; DUMANSKI, J.. FESLM: An international framework for evaluating sustainable land management. Rome: Onu, 1993. (World Soil Resources Report). Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/t1079e/t1079e00.htm#Contents>>. Acesso em: 06 dez. 2012.

**SO, C.M.; PHELPS, C.D.; YOUNG, L.Y.** Anaerobic transformation of alkanes to fatty acids by a sulfate-reducing bacterium, strain hxd3. *Applied environmental microbiology*, v. **69**, n. **7**, p. **3892-3900**, 2003.

SOLOMONS, T. W. G.; FRUHLE, C. B. Organic chemistry. 7<sup>th</sup> Ed. Ed. John Wiley & Sons, INC. 1996. 1328p.

SOUSA, A. C. A. A evolução da política ambiental no Brasil do sec. XX. In: *Revista de Ciências Políticas*. n. 26, 2005. Disponível em: <[http://www.achegas.net/numero/vinteeseis/ana\\_sousa\\_26.htm](http://www.achegas.net/numero/vinteeseis/ana_sousa_26.htm)> Acesso em 20 de abril de 2013.

SOUZA, Andressa de Moraes. Fitorremediação de solos contaminados com óleos lubrificantes usados. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SOUZA, F. S. P. *Os impactos da atividade petrolífera nas dinâmicas territoriais da Bacia de Campos – RJ*. In: VI Congresso Brasileiro de Geógrafos. Goiânia, 2004.

STONER, D. L. *Biotechnology for the treatment of hazardous waste*. Boca Raton: CRC Press, 1994. 256 p.

SPEIGHT, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. 4th ed. Boca Raton: CRC, 2006. 984 p.

SPIEGEL, M. R. *Probabilidade e estatística*. Rio de Janeiro: McGraw Hill, 1977. 529 p.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFA, M. H. P. *Fundamentos de refino de petróleo: tecnologia e economia*. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 344 p.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. *Decifrando a terra*. São Paulo: Oficina de Textos, 2001. 568 p.

THOMAS, J. E. *Fundamentos da engenharia de petróleo*. 2<sup>o</sup> Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 271 p.

TORTORA, G. J.; FUNKEE, B. R. *Study guide for microbiology: an introduction*. New York: The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., 1995. 320 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). *Treatment technologies for site cleanup: annual status report (twelfth edition)*. EPA-542-R-07-012. Washington D.C.: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2007. Disponível em: <<http://www.clu-in.org/asr/>>. Acesso em: 12 set. 2008.

\_\_\_\_\_. "Air Quality Planning and Standards – The Ambient Air Monitoring Program", 2012. Disponível em <[www.epa.gov/air/oaqps/qa/monprog.html](http://www.epa.gov/air/oaqps/qa/monprog.html)> . Acesso em 12/08/2013.

VAN DER HOEK, J.P.; URLINGS, L.G.C.M.; GROBBEN, C.M. Biological removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and phenolic compounds from heavily contaminated ground water and soil. *Environmental Technology Letters*, v. 10, n. 2, p. 185-194, 1989.

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; DOS SANTOS, W. G. *Tecnologia da indústria do gás natural*. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2008. 440 p.

VENDRAMEL, M.; DEZOTTI, G. L.; SANT'ANNA JÚNIOR, G. L. *Tratamento de efluente de refinaria de petróleo em biorreator aeróbio de leito fixo submerso*. XV Congresso Brasileiro de Engenharia de Química. Curitiba:, 2004. p. 8. CD-ROM.

VIEIRA, L. S. *Manual de ciência do solo*. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 2004. 464 p.

VIOLA, E. *A globalização da política ambiental no Brasil*. In: XXI International Congress of the Latin American Studies Association, Chicago, USA, 24-26 de setembro, 1998.

ZECHENDORF, B. Sustainable development: how can biotechnology contribute? *Trends in Biotechnology*, v.17, n. 6, p. 219-225, 1996.

WATTS, R.J., HALLER, D.R., JONES, P.J.. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 76, n. 1, p. 73-89, 2000.

WIDDEL, F.; RABUS, R. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 12, n. 3, p. 259-276, 2001.

WILKES, H.; RABUS, R.; FISCHER, T.; ARMSTROFF, A.; BEHRENDTS, A.; WIDDEL, F. Anaerobic degradation of *N*-hexane in a denitrifying bacterium: further degradation of the initial intermediate (1-methylpentyl)succinate via c-skeleton rearrangement. *Archives of microbiology*, v. 177, n. 3, p. 235-243, 2002.

WHITE, N.; THOMPSON, M.; BARWISE, T. Understanding the thermal evolution of deep-water continental margins. *Nature*, v, 426, p. 334-343, 2003.

WOO, S. H.; PARK, J. M. Evaluation of drum bioreactor performance used for decontamination of soil polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, n. 10, p. 937-944, 1999.

YU, S. H.; KE, L.; WONG, Y.S.; TAM, N. F. Y. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) by a bacterial consortium enriched from mangrove sediments. *Environmental International*, v. 31, n. 2, p. 149-154, 2005.

## ANEXO A - Parâmetros usados no tratamento do solo em estudo para biorremediação

<b>Massa de Ca(OH)<sub>2</sub> para 1000g de solo</b>	<b>pH inicial do solo</b>	<b>pH (solo+azida)</b>	<b>pH (solo+azida+nutrientes)</b>
0,000 g	4,80	5,92	6,05
0,050 g	4,94	6,14	6,20
0,300 g	5,91	6,13	6,32
0,500 g	6,34	6,25	6,40
1,500 g	7,74	6,55	7,03
2,500 g	8,28	6,95	7,60
5,000 g	8,94	7,51	8,81
<b>15,000</b>	<b>11,77</b>	<b>8,65</b>	<b>12,7</b>

\*os valores referentes a adição 0 g de base não foram plotados no gráfico por se tratar de uma curva logarítmica.

**ANEXO B - Emissão de CO<sub>2</sub> durante o tratamento aeróbio**

<b>Emissão de CO<sub>2</sub> x10<sup>2</sup> (µg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>			
	<b>30 dias</b>	<b>60 dias</b>	<b>90 dias</b>
<b>PA_0,5</b>	1,4250	1,3917	1,5042
<b>PA_2,0</b>	1,4625	1,4500	1,5792
<b>PA_4,0</b>	1,5458	1,5292	1,6750
<b>AN_0,5</b>	1,5500	1,5667	1,7333
<b>AN_2,0</b>	1,5875	1,6125	1,7750
<b>AN_4,0</b>	1,7125	1,7125	1,9500
<b>BI_0,5</b>	1,7208	1,7042	1,8833
<b>BI_2,0</b>	1,9208	1,8958	2,1125
<b>BI_4,0</b>	2,3042	2,2625	2,5458

**ANEXO C** - Emissão de CH<sub>4</sub> durante experimento aeróbio. Amostras retiradas após 30, 60 e 90 dias de experimento

	Emissão de CH <sub>4</sub> ( μg kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )		
	30 dias	60 dias	90 dias
<b>PA_0,5</b>	0,0100	0,0086	0,0101
<b>PA_2,0</b>	0,0076	0,0087	0,0101
<b>PA_4,0</b>	0,0093	0,0087	0,0102
<b>AN_0,5</b>	0,0099	0,0110	0,0128
<b>AN_2,0</b>	0,0099	0,0115	0,0133
<b>AN_4,0</b>	0,0105	0,0121	0,0140
<b>BI_0,5</b>	0,0105	0,0118	0,0137
<b>BI_2,0</b>	0,0107	0,0122	0,0150
<b>BI_4,0</b>	0,0108	0,0128	0,0166

**ANEXO D - Emissão de N<sub>2</sub>O durante teste aeróbio**

<b>Emissão de N<sub>2</sub>O ( μg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>			
	<b>30 dias</b>	<b>60 dias</b>	<b>90 dias</b>
<b>PA_0,5</b>	0,0202	0,0121	0,0130
<b>PA_2,0</b>	0,0209	0,0118	0,0126
<b>PA_4,0</b>	0,0188	0,0120	0,0130
<b>AN_0,5</b>	0,0103	0,0131	0,0136
<b>AN_2,0</b>	0,0115	0,0143	0,0143
<b>AN_4,0</b>	0,0112	0,0142	0,0148
<b>BI_0,5</b>	0,0103	0,0133	0,0143
<b>BI_2,0</b>	0,0116	0,0144	0,0154
<b>BI_4,0</b>	0,0128	0,0135	0,0145

**ANEXO E - Emissão de COV durante método aeróbio de tratamento após 30 dias de experimento**

	<b>Emissão x10<sup>-2</sup> (µg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>							
	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C7</b>	<b>C8</b>	<b>C9</b>	<b>C10</b>	<b>C11</b>	<b>C12</b>
<b>AN_0,5</b>	2,62	0,43	0,53	0,57	0,56	0,79	0,65	0,42
<b>AN_2,0</b>	9,57	0,48	0,48	0,58	0,52	0,82	0,57	0,42
<b>AN_4,0</b>	16,45	0,51	0,52	0,50	0,53	0,91	0,54	0,39
<b>PA_0,5</b>	2,16	0,42	0,56	0,41	0,73	0,68	0,79	0,37
<b>PA_2,0</b>	8,41	0,46	0,47	0,59	0,54	0,85	0,55	0,43
<b>PA_4,0</b>	12,51	0,50	0,61	0,46	0,57	0,91	0,55	0,41
<b>BI_0,5</b>	2,37	0,43	0,53	0,48	0,63	0,71	0,71	0,38
<b>BI_2,0</b>	8,27	0,53	0,46	0,58	0,52	0,82	0,57	0,42
<b>BI_4,0</b>	14,48	0,54	0,54	0,49	0,53	0,88	0,55	0,41

**ANEXO F** - Emissão de COV durante método aeróbio de tratamento após 60 dias de experimento.

<b>Emissão x10<sup>-2</sup> (µg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>								
	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C7</b>	<b>C8</b>	<b>C9</b>	<b>C10</b>	<b>C11</b>	<b>C12</b>
<b>AN_0,5</b>	3,48	0,42	0,51	0,57	0,55	0,79	0,66	0,42
<b>AN_2,0</b>	12,70	0,48	0,49	0,60	0,50	0,82	0,56	0,43
<b>AN_4,0</b>	20,78	0,52	0,51	0,50	0,54	0,91	0,54	0,40
<b>PA_0,5</b>	2,82	0,42	0,57	0,40	0,74	0,68	0,79	0,37
<b>PA_2,0</b>	11,59	0,49	0,46	0,59	0,42	1,10	0,54	0,44
<b>PA_4,0</b>	16,02	0,51	0,60	0,47	0,56	0,92	0,55	0,41
<b>BI_0,5</b>	3,22	0,41	0,53	0,48	0,65	0,70	0,73	0,38
<b>BI_2,0</b>	10,65	0,55	0,45	0,59	0,52	0,79	0,58	0,41
<b>BI_4,0</b>	18,60	0,53	0,55	0,48	0,53	0,88	0,54	0,41

**ANEXO G - Emissão de COV durante método aeróbio de tratamento após 90 dias de  
experimento**

	<b>Emissão x10<sup>-2</sup> (µg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>							
	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C7</b>	<b>C8</b>	<b>C9</b>	<b>C10</b>	<b>C11</b>	<b>C12</b>
<b>AN_0,5</b>	4,84	0,42	0,51	0,57	0,54	0,81	0,66	0,41
<b>NA_2,0</b>	18,04	0,49	0,48	0,56	0,51	0,85	0,54	0,44
<b>AN_4,0</b>	29,00	0,52	0,51	0,50	0,55	0,89	0,54	0,39
<b>PA_0,5</b>	3,91	0,41	0,57	0,40	0,74	0,68	0,80	0,37
<b>PA_2,0</b>	15,87	0,49	0,46	0,59	0,54	0,86	0,53	0,44
<b>PA_4,0</b>	22,17	0,51	0,59	0,46	0,56	0,93	0,54	0,41
<b>BI_0,5</b>	4,48	0,42	0,52	0,49	0,65	0,69	0,74	0,37
<b>BI_2,0</b>	14,68	0,54	0,46	0,59	0,35	1,16	0,58	0,41
<b>BI_4,0</b>	25,79	0,53	0,56	0,48	0,53	0,89	0,54	0,42

**ANEXO H - Presença de hidrocarbonetos residuais que não foram quantificados método aeróbio**

<b>Áreas x 10<sup>2</sup></b>									
<b>HC</b>	<b>AN0,5</b>	<b>AN2,0</b>	<b>AN4,0</b>	<b>PA0,5</b>	<b>PA2,0</b>	<b>PA4,0</b>	<b>BI0,5</b>	<b>BI2,0</b>	<b>BI4,0</b>
<b>C14- C15</b>		3100							
			8992						
		3353					5353		
<b>C15- C16</b>			9953						
							820		
							2137		
<b>C16- C17</b>		571							
		2861					3274		
			7270						
<b>C17- C18</b>		1315							
		5671					4723	5750	
			5892						
									2966
		2734	6582						
							3215		
									2411
		3676					3097		
<b>C18- C19</b>			2132						
							847		
		1207					1096		
		2073					2870	2854	
			6032						
		2680					4275		
			9544						4551
							841		
							1223		
							708		
<b>C20- C23</b>									3645
		2308	8437						
							4223		
							1666		
							799		
		2624	10369				4314		
		10002					6708		
<b>C23- C25</b>		987							
		1921					3188		
			10074	15060					
							6429		
		2253							
		1914	195						
							152		
<b>C25- adiante</b>	1304								3635
		1014					3928		
				16717					
	3610		9222						
		2575					2300		

**ANEXO I - Hidrocarbonetos residuais no solo – método aeróbio**

	AN0,5	AN2,0	AN4,0	PA0,5	PA2,0	PA4,0	BI0,5	BI2,0	BI4,0
Concentração em mg kg <sup>-1</sup>									
<b>Decano</b>					1,13	9,77	0,31	0,45	2,68
<b>Undecano</b>				0,14	2,05	17,55	0,36	0,98	4,13
<b>Dodecano</b>				0,38	4,23	26,56		1,69	6,47
<b>Tridecano</b>				0,72	7,2	39,07		1,53	8,77
<b>Tetradecano</b>				0,93	6,78	32,11	23,22	1,49	7,47
<b>Pentadecano</b>				1,06	6,27	30,43		2,88	6,72
<b>Hexadecano</b>				2,9	7,7	38,19		1,19	9,3
<b>Heptadecano</b>				0,82	4,23	19,79		1	4,7
<b>Octadecano</b>				0,77	3,66	15,49		0,15	3,74
<b>Nonadecano</b>					3,42	17,59		14,61	3,33
<b>Eicosano</b>		15,74	13,75		9,28			14,67	9,25
<b>Heneicosano</b>			14,16	14,5	10,41				10,53
<b>Docosano</b>				0,51	1,49	6,57		23,52	1,16
<b>Tricosano</b>				2,79	3,09	8,12			0,12
<b>Tetracosano</b>	29,97	31,05				5,16			24,5

**APÊNDICE A - Legislação ambiental e degradação da qualidade do solo pela atividade petrolífera no Brasil**

**Legislação ambiental e degradação da qualidade do solo pela atividade petrolífera no Brasil**

**Carlos José Saldanha Machado**

Professor do Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar de Meio Ambiente da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – PPG-MA/UERJ e Pesquisador da Fundação Oswaldo Cruz. E-mail: [saldanha@fiocruz.br](mailto:saldanha@fiocruz.br).

**Rodrigo Machado Vilani**

Professor do Mestrado em Planejamento Regional e Gestão de Cidades da Universidade Candido Mendes (UCAM/Campos dos Goytacazes) e do Departamento de Turismo da Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO). E-mail: [r\\_vilani@yahoo.com.br](mailto:r_vilani@yahoo.com.br)

**Marcio Gonçalves Franco**

Professor de graduação em Engenharia de Petróleo e Gás da Universidade do Grande Rio (UNIGRANRIO) e professor da Faculdade Souza Marques. Doutorando do Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar de Meio Ambiente da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – PPG-MA/UERJ. Rua São Francisco Xavier, 524, Bloco F, sala 12.005, 20.550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.. E-mail: [marciogoncalvesfranco@gmail.com](mailto:marciogoncalvesfranco@gmail.com)

**Siomara Dias da Costa Lemos**

Doutoranda do Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar de Meio Ambiente da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – PPG-MA/UERJ. Rua São Francisco Xavier, 524, Bloco F, sala 12.005, 20.550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: [lemos.sdc@uerj.br](mailto:lemos.sdc@uerj.br)

**Introdução**

Atividades de mineração, práticas agronômicas, aplicação de efluentes industriais ou lodo para irrigação de plantações são as maiores fontes de contaminação em terras para agricultura (CHANDRA *et al.*, 2009, p. 1514). A cobertura vegetal danificada em áreas contaminadas por elementos tóxicos amplia a degradação do solo, resultando na erosão hídrica e eólica, assim como na lixiviação dos contaminantes para o lençol freático. Este fenômeno pode ocasionar um grau progressivo de contaminação de outras áreas, sendo próximas ou não (MELO *et al.*, 2009, p. 456).

Devido à grande degradação que os recursos naturais vêm sofrendo nas últimas décadas constata-se uma preocupação crescente de segmentos expressivos da população com a preservação do ambiente e destes recursos. Tal preocupação objetiva conquistar a manutenção da qualidade de vida e buscar um desenvolvimento sustentável através de um equilíbrio entre o ambiente natural, o seu uso econômico e a redução das desigualdades sociais (MACHADO, 2012; OLIVEIRA; SOUTO, 2011, p. 1).

Nesse sentido, desde a década de 1970, uma série de conferências e iniciativas internacionais tem auxiliado a divulgar conceitos importantes que permitam um melhor entendimento do planeta em que vivemos e criar políticas públicas para um desenvolvimento sustentável. Esta inter-relação entre várias áreas do saber e vários atores é importante para realizar o estudo do meio ambiente, visto que este estudo é transdisciplinar (OLIVEIRA; SOUTO, 2011, p. 1).

Segundo Avanzi e colaboradores (2009, p. 116) a preservação dos recursos naturais, principalmente da água e do solo que seriam interdependentes, é necessária para obter-se uma qualidade ambiental adequada. Esta inter-relação permite a vida dos biomas, assim como os *habitats* das espécies e a variedade das paisagens, florestas e plantações. Segundo os mesmos autores, no Brasil a utilização dos solos caracterizou-se pela atividade agrícola desde a colonização, sempre estimulado pela economia cíclica e migratória (AVANZI *et al.*, 2009).

Mas o surgimento de áreas degradadas no mundo é cada vez mais crescente. No Brasil, esta degradação é basicamente resultado de atividades antrópicas decorrentes do crescimento econômico tais como, construção de estradas, atividades industriais e agrícolas mal planejadas que tem resultado em 10% da área do país degradada e em processo de desertificação e arenização. Este processo se intensifica com a combinação do regime climático, os solos frágeis e o rápido desenvolvimento econômico que ocorre no território nacional e em outros países (OLIVEIRA; SOUTO, 2011, p. 3).

Além de ser uma superfície que recobre o planeta Terra, o solo é a estrutura responsável pelo suporte básico à vida no planeta. Tal fato se deve a esta estrutura agir direta ou indiretamente na purificação da água, detoxificando os poluentes ali presentes, restaurando ecossistemas, favorecendo a ciclagem de nutrientes e favorecendo o ciclo da água. O solo também possui organismos, matéria orgânica, sais e minerais, que em equilíbrio permitem a vida da Terra (DINIZ FILHO *et al.*, 2007, p. 28).

Apesar de sua importância, há uma notável escassez de dados em relação à contaminação dos solos por hidrocarbonetos, compostos considerados persistentes por longo período no ambiente, se comparados com aqueles disponíveis para a contaminação de ecossistemas aquáticos (MARANHO *et al.*, 2009, p. 264).

A consolidação de pesquisas para suprir essa lacuna releva-se, por exemplo, da constatação de que:

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) são compostos mutagênicos e carcinogênicos aos humanos e aos animais que são introduzidos no ambiente em grandes quantidades, devido às atividades relacionadas à extração, ao transporte, ao refino, à transformação e à utilização do petróleo e de seus derivados. Apesar disso, a grande maioria dos microrganismos do solo não possui a capacidade de degradá-los, o que resulta na sua acumulação no ambiente e na conseqüente contaminação dos ecossistemas. (JACQUES *et al.*, 2007. p. 1192)

Diante deste cenário, o objetivo deste trabalho é analisar a degradação ambiental resultante da intensa atividade antrópica, particularmente a contaminação do solo, sob a perspectiva do desenvolvimento sustentável e da legislação ambiental brasileira. Dessa forma, procura-se contribuir para a superação das lacunas encontradas na regulamentação e nas políticas públicas voltadas para a proteção dos solos no país e para futuras pesquisas empíricas de avaliação dos impactos ambientais, reais e potenciais, causados por petróleo e seus derivados ao solo.

Para tanto, optamos pela pesquisa bibliográfica (artigos, livros, teses e dissertações) abrangendo os temas centrais do trabalho: solo, políticas públicas, desenvolvimento sustentável, direito ambiental e Política Nacional do Meio Ambiente. Para o aprofundamento dos temas, sob a perspectiva jurídica, foi realizada pesquisa sobre o arcabouço legal relativo à legislação federal em vigor até março de 2012. O trabalho apresenta, inicialmente, o objeto central do estudo, delimitando os conceitos de solo e qualidade do solo. Em um segundo momento, tratamos sucintamente da industrialização da economia brasileira no século XX,

especificamente tratando da produção de hidrocarbonetos de petróleo e seus impactos sobre o solo. Para se discutir o papel do Estado na gestão e defesa do uso racional do solo, em seguida, são analisadas, sob a perspectiva do desenvolvimento sustentável, as políticas públicas nacionais e a legislação ambiental vigente durante o mesmo período. A quarta seção contém um breve resumo dos principais eventos mundiais de meio ambiente e seus impactos na mudança ou continuidade do perfil da política nacional de meio ambiente. Do cenário traçado passamos a uma reflexão quanto aos pontos de aproximação e distanciamento entre as disposições legais e conceituais acerca da sustentabilidade e a realidade das práticas governamentais em relação à manutenção da qualidade do solo no Brasil. A título de considerações, levantamos as lacunas das políticas ambientais brasileiras para a superação dos desafios relacionados à defesa dos recursos ambientais, em particular, do solo.

### **Solo e qualidade do solo**

Existem vários conceitos de solo, todos estes ligados a várias áreas do saber no qual este elemento está direto ou indiretamente relacionado. Segundo Diniz Filho e colaboradores (2007, p. 28) o solo é definido como:

Conjunto de corpos tridimensionais que ocupa a parte superior da crosta terrestre capaz de servir de suporte para as plantas, apresentando características internas e externas próprias possíveis de descrevê-las e classificá-las.

Segundo a *International Organization for Standardization* - ISO 11074/1 - o solo é definido como a camada superficial da crosta terrestre constituída por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos. As interações entre os seus constituintes resultam em suas propriedades químicas, físicas e biológicas, o que permite aos cientistas considerar o solo como um sistema complexo.

Devido a esta complexidade, Rozanski (2004, *apud* OLIVEIRA; SOUTO, 2011, p. 1), descreve que:

[...] a fauna do solo tem importante papel na sustentabilidade do sistema através de seus efeitos nos processos do solo, e devido a sua grande sensibilidade as interferências no ecossistema, a composição da comunidade pode refletir o padrão de funcionamento do mesmo.

Deve-se destacar que é importante diferenciar o solo superficial e o subsolo. O primeiro caracteriza-se como a região onde ocorre o desenvolvimento vegetal, onde as plantas

desenvolvem as suas raízes, em uma região de 30 cm até 1 m e 50 cm; já o segundo, é a região além da anterior, passando de 1m e 50 cm, que fornece o suporte de nutrientes e umidade, sendo também importante em situações de contaminações da água subterrânea (ADAMS *et al.*, 2008, p. 483).

Caracterizado o solo, podemos deduzir que as suas características físicas e químicas podem ser alteradas dependendo da substância química que entra em contato com ele. Segundo Adams e colaboradores (2008, p. 484), se levarmos em consideração a fertilidade para produção de fitomassa e desenvolvimento de uma população vegetal natural, é provável que muitas áreas com hidrocarbonetos de petróleo residuais possam afetar o solo. Sendo assim, segundo estes autores, seria recomendável realizar nestas áreas um diagnóstico sobre as propriedades químico-físicas e um tratamento para recuperar este solo.

Em suas perfeitas condições o solo funciona dentro dos limites do ecossistema e permite a produtividade biológica. Doran (1997, *apud* VEZZANI; MIELNICZUK, 2009, p. 744), define qualidade do solo como:

[...] a capacidade de um solo funcionar dentro dos limites de um ecossistema natural e manejado, para sustentar a produtividade de plantas e animais, manter e aumentar a qualidade do ar e da água e promover a saúde das plantas, dos animais e dos homens.

Segundo Vezzani e Mielniczuk (2009, p. 744), o Serviço de Conservação dos Recursos Naturais do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (NRCS/USDA), a “Qualidade do solo é expressa como a capacidade do solo em desempenhar suas funções no momento atual e a preservação dessas funções para o uso futuro”. Sendo assim, segundo estes autores, fica expressa no tempo de uso deste recurso, a relação que existe entre a qualidade do solo e a sustentabilidade do seu uso.

Sabe-se que a atividade antrópica inadequada tem ocasionado a degradação de imensas áreas, que se tornam improdutivas (OLIVEIRA; SOUTO, 2011, p. 2). Sendo assim, segundo Adams e Morales-García (2008, p. 476), nas últimas décadas diversos trabalhos vêm sido desenvolvidos pelos países de economia desenvolvida, tipicamente de clima temperado, para definição dos limites para remediação de solos degradados em áreas urbanas, comercial, industrial e residencial.

Nesse sentido, a contribuição de nossa proposta se relaciona à discussão dos princípios normativos sobre os quais estão sediadas as políticas ambientais nacionais. Partimos, a seguir,

para a contextualização da degradação da qualidade do solo pela atividade petrolífera para, então, discutirmos a incorporação do modelo de desenvolvimento sustentável pelas políticas públicas de meio ambiente.

### **Industrialização e produção de petróleo no Brasil durante o século XX**

A industrialização no Brasil teve um longo período de quase estagnação característica dos países subdesenvolvidos. Este termo foi defendido por Alfred Sauvy (1952) e aceita pela Organização das Nações Unidas (ONU) desde então, porém o termo “em desenvolvimento” tem sido mais largamente utilizado na atualidade pelo fato de muitos países membros da ONU considerarem o termo depreciativo. Desta forma pode-se dizer que os países em desenvolvimento como o Brasil tiveram (em alguns casos continuam tendo) um processo de industrialização e enriquecimento muito pequeno ao longo do século XX. Em relação à produção de hidrocarbonetos de petróleo, indústria que apresenta alto impacto nas economias mundiais (MONIÉ, 2003), o Brasil, de acordo com dados do Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos (DIEESE, 2008), apresentou a primeira pesquisa (neste caso chamado prospecção) de petróleo datada de 1892 na cidade de Bofete-SP, porém a perfuração não revelou quantidade de petróleo considerável. Contudo, o petróleo brasileiro somente foi considerado produzível 40 anos mais tarde com cerca de 2000 barris de petróleo, em Lobato, na Bahia (DIEESE, 2008). Comparativamente aos EUA, que apresentaram sua primeira perfuração em 1859 (que continha petróleo de boa qualidade), o Brasil já naquela época esteve atrás tecnologicamente na produção petrolífera (LUCHESE, 2008). O Brasil viveu três fases relacionadas à exploração e produção de petróleo e derivados: a primeira chamada era pré-PETROBRÁS, a segunda chamada era de exclusividade da PETROBRÁS e a terceira (fase atual), a era pós-lei 9.478/97 que determina o fim do monopólio da estatal na exploração e produção de petróleo no país (LUCHESE, 2008). Nestes três momentos podem-se verificar falhas nas questões relacionadas às questões ambientais que serão abordadas conjuntamente com a abordagem das três fases. Luchesi comenta em seu texto que a era pré-PETROBRÁS compreende duas etapas menores: a primeira compreendida entre 1858 e 1938 e a segunda entre 1939 e 1953.

De maior interesse para nosso estudo, na terceira etapa se dá a criação da Lei 9.478/97, conhecida como Lei do Petróleo, que estabelece o fim do monopólio da PETROBRÁS na exploração e produção de petróleo brasileiro e cria o sistema de concessão de blocos exploratórios. Segundo Luchesi(2008),este marco transitório cria uma perspectiva produtiva

para o governo brasileiro sem precedentes. Diante da possibilidade de formação de parcerias da PETROBRÁS, a saída da PETROBRÁS do mercado de regulação e a criação da Agência Nacional do Petróleo (ANP), a produção de petróleo no Brasil cresce acentuadamente.

Entretanto, essa mudança de cenário envolve o aumento potencial de impactos, visto que a atividade petrolífera apresenta natureza poluidora em sua concepção mais ampla. Desde a atividade de exploração (busca por jazidas de óleo), ao início da produção propriamente dita (retirada do óleo dos reservatórios até a superfície), o final da produção (caracterizada pelo refino ou processamento de gases nas refinarias) e sua distribuição e comercialização junto ao mercado consumidor, várias questões relacionadas à agressão ao meio ambiente são observadas. Andrade (2003) e Cachumani (2008) concluem que estes impactos ambientais causados pela atividade petrolífera são impactos inerentes à atividade, pois se trata da produção de combustíveis fósseis.

Ademais, é preciso reconhecer que as “atividades de extração, transporte e refinamento de petróleo têm contribuído para a contaminação do solo com hidrocarbonetos de petróleo em todo o mundo” (LOPES, PIEDADE, 2010, p. 144).

Diante dessa constatação, cumpre analisar, discutir e prevenir os impactos dessa atividade, especialmente aqueles relacionados à poluição do solo, ainda carentes de regulamentação, conforme mostraremos posteriormente.

Em virtude do escopo do trabalho, focalizaremos sobre a contaminação dos solos, que se dá pela dispersão de poluentes sólidos, líquidos e gasosos que se espalham pelo potencial destes poluentes migrarem pelos poros apresentados por estes solos - derramamento (DINIZ *et al.*, 2005). Na lista de prioridades nacionais dos EUA, por exemplo, existiam em meados da década de 90, mais de 1.200 áreas contaminadas com possibilidade desse número aumentar para 32.000 (BACKER; HERSON, 1994).

Devido aos grandes volumes e tipos de hidrocarbonetos produzidos, usados e dispostos em bases globais, não causa surpresa o fato de que grande parte das contaminações superficiais e subsuperficiais atualmente sejam causadas por estes produtos.

As grandes quantidades de resíduos de petróleo e derivados inadequadamente depositados, que têm sido encontrados, fornecem uma clara evidência que compostos orgânicos podem permanecer num sítio por longos períodos de tempo. Desta forma, há uma enorme demanda por tecnologias inovadoras envolvendo a remediação ambiental de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. Em relação ao derramamento de petróleo bruto e/ou derivados que contaminam o solo pouco relato concreto se observa na literatura.

Alguns pesquisadores tais como Gomes (2008) relatam sobre a queima e o descarte inadequado de óleos lubrificantes e o que eles provocam ao meio ambiente, danos quase irreparáveis. Esta é somente uma das formas de contaminação relatadas na literatura. Pequenos vazamentos ocorridos durante o transporte repetidas vezes não são tratados com a seriedade que deveriam, porém os estudos indicam sérios danos ao solo, tais como redução da concentração de oxigênio disponível, na redução população de microorganismos aeróbios e na limitação da disponibilidade de micronutrientes no solo, que requerem tratamento específico (MOTA, 1997; BARROS, 2008).

Esta preocupação possui relevo diante do fato de as resoluções CONAMA relacionadas ao uso do solo não abordarem a problemática do derramamento de petróleo ou de seus derivados. Em contrapartida várias resoluções abordam a questão da poluição das águas, conforme será detalhado adiante. As duas que versam sobre derramamento de petróleo referem-se a derramamento de petróleo em mares, privilegiando a questão da produção marítima de petróleo (resoluções CONAMA 269/2000 e 393/2007). Até a criação da ANP, em 1997, as resoluções do CONAMA, em relação à problemática de poluição do solo por petróleo e derivados, eram os dispositivos legais e orientadores dos processos da indústria petrolífera, porém esta não foi observada e a própria ANP, após sua criação e amadurecimento, ainda não adota esta prática.

A ausência de políticas públicas de meio ambiente relacionadas às questões de poluição do solo, sobretudo causada pela indústria petrolífera, compromete a indústria brasileira em dois pontos importantes: no investimento estrangeiro em exploração e produção pelo processo de concessão de blocos exploratórios de petróleo e na comunidade internacional que observa esta fragilidade como exemplo de fragilidade em outros pontos da política pública brasileira.

Ademais, outro ponto lacunoso refere-se à poluição do solo causada pelo transporte de derivados até a malha consumidora. Num país como o Brasil onde o transporte de cargas se faz prioritariamente por rodovias, a questão do vazamento de derivados de petróleo durante o transporte é inegavelmente um item a ser discutido. Outro ponto importante é o vazamento próximo dos centros produtores onde os caminhões que transportam os derivados ou os dutos são alimentados com os produtos. Estes vazamentos, conforme informações disponíveis no sítio eletrônico da ANP ([www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)), ocorrem por derramamento de óleo diesel, gasolina, óleo lubrificantes, preferencialmente.

Traçados os desafios ambientais inerentes à interação entre a atividade petrolífera e

qualidade do solo, analisaremos como as políticas ambientais nacionais têm enfrentado essa questão.

### **Políticas públicas ambientais no Brasil**

Segundo Benjamim, (1999) e Monosowski (1989) a política brasileira foi e é até os dias atuais uma mistura de temas que resultaram em uma série de regulamentações que sofrem influências de fatores econômicos, sociais e políticos. Avaliando-se as políticas públicas relacionadas às questões ambientais no século XX (MACHADO, 2012), podem-se observar alguns momentos bem distintos: o primeiro deles marcado pela presença incipiente das políticas ambientais (onde estas eram tratadas de forma superficial e ineficiente, caracterizado pelo predomínio da tentativa de crescimento econômico em detrimento da preservação do meio ambiente) baseado na regulação dos recursos naturais. Outro momento bem distinto caracterizado pelo controle da poluição proveniente da industrialização, urbanização e agricultura tecnicista, o terceiro momento caracterizado pelo planejamento e regulação de espaços geográficos num momento posterior marcado pela regulação da natureza como um todo (legislações gerais) questões ambientais globais haja vista que a globalização estava tomando do mundo no final do século XX.

No início do século XX são formulados os primeiros diplomas legais relacionados a recursos naturais no Brasil. A definição do domínio dos recursos pelo governo através de estatais é claramente observada através do Código de Águas, de Mineração e Florestal, promulgados durante a década de 1930' (ALMEIDA, 2007). Neste momento histórico persiste a ideia de que os impactos ambientais eram necessários em função do progresso econômico (SOUZA, 2006).

Segundo Almeida (2007), a fase vivida pelo Brasil de início de crescimento econômico se traduz num total desrespeito à preservação ambiental. O Código Florestal (Lei 4.771/1965) marca a mudança da política ambiental protecionista (DRUMMOND; BARROS-PLATIAU, 2006). Na década de 1970', marcada pelo empenho mundial de construir políticas ambientais consistentes, o Brasil institui a Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA) e o Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA). No Rio de Janeiro ocorre a criação da FEEMA, mais um órgão regulatório no âmbito estadual. Na década de 80 novos órgãos reguladores são criados e ocorre total reorganização dos já existentes: CONAMA através da Lei 6938, integração do CONAMA com o SISNAMA, criação das áreas de proteção ambiental. As leis 7735 e 7804 criam o IBAMA (que absorve a SEMA e acrescenta o

conselho superior do ambiente, respectivamente.

O final de século XX no Brasil foi marcado pela mudança de paradigmas em relação à política a econômica. Nos governos Collor e Fernando Henrique (primeiro mandato) ainda existiam idéias do desenvolvimento a qualquer custo, embora no governo Collor algumas discussões ambientalistas estivessem presentes. Este fato foi corroborado pela Rio-92 e a assinatura da agenda 21, compromisso assumido por todos os países (MILARÉ, 1999), inclusive o Brasil.

Segundo Almeida (2007), ao final da década de 80 com a Constituição de 1988 as questões ambientais passam a ser tratadas como estruturadoras das políticas brasileiras. A partir deste momento as políticas públicas passaram a ter direcionamentos diferenciados: ao logo do último mandato de Fernando Henrique e dos mandatos seqüenciais de Lula, o Brasil adota uma política de desenvolvimento econômico conservacionista, mesmo que não seja tão conservacionista na prática. Fatos relacionados ao aumento da poluição e redução de investimentos em saneamento básico no país nestes dois governos são discutidos por Souza (2006) em seu artigo. Neste momento a corrente socioambiental também fazia sua presença de forma mais forte: as questões sociais envolvendo as questões ambientais contribuíram para a mudança no cenário ambiental brasileiro (CHAVES, 2010).

Com o passar do tempo a atividade regulatória muito importante na segunda metade do século XX e reorganizada através decretos governamentais deixam algumas lacunas, atualmente: primeiramente há falta de regulamentação para inibição processos industrial poluidores, não há aplicação clara do princípio da precaução (preconizado pelas conferências ambientais ocorridas anteriormente – uso do direito ambiental como ferramenta), na liberação de licenças de funcionamento de empresas diversas, a realização de estudos de impactos ambientais (EIA) e a elaboração de relatórios de impactos no meio ambiente (RIMA).

Na década de 90, acontecem novas reformulações, porém com a permanência sem alterações das funções do IBAMA. Ocorre reorganização do Ministério do Meio Ambiente e este passa a se chamar de Ministério do Meio Ambiente e Amazônia Legal, respondendo a críticas da sociedade sobre a falta de legislação dos recursos ambientais da Amazônia. Em 1995, pela medida provisória 813, o Ministério do Meio Ambiente e Amazônia Legal passa a ser chamado de Ministério do Meio Ambiente, Recursos Hídricos e Amazônia Legal, incorporando as águas em seu escopo regulatório. Em sua segunda metade são promulgados importantes diplomas do ordenamento jurídico ambiental, como a Lei 9.433/1997 (Política Nacional de Recursos Hídricos), a Lei 9.605/1998 (Lei de Crimes Ambientais) e a Lei

9.795/1999 (Política Nacional de Educação Ambiental).

A questão da regulação das questões ambientais no Brasil passa por uma série de mudanças ao final do XX e na primeira década do século XXI, porém algumas lacunas ainda podem ser observadas e referem-se diretamente às questões relacionadas à poluição do solo. Estas lacunas se referem a questões que envolvem derramamento de óleo e derivados de petróleo bem como a poluição do solo causada por fatores diversos.

A partir do contexto jurídico-institucional podemos passar à análise dos pontos de contato e distanciamento entre as políticas ambientais e as premissas do desenvolvimento sustentável relacionadas à proteção do solo.

### **Desenvolvimento sustentável e uso racional do solo**

Apesar da vasta legislação apresentada anteriormente não há nenhuma que trate especificamente da regulação da qualidade do solo, de forma geral, ou especificamente em relação à poluição por hidrocarbonetos, mesmo diante da magnitude dos impactos de uma atividade poluidora em franca expansão no país.

A maior parte da regulação existente no Brasil versa sobre a poluição hídrica como, por exemplo, a Lei 9.966/2000, que dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional.

O sistema de busca do sítio eletrônico do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) aponta uma única Resolução com o critério 'solo' (em março de 2012). A título de exemplo, para o critério 'água', foram encontradas 07 Resoluções, sendo duas relacionadas à poluição por atividade petrolífera (em março de 2012).

Constatamos que, enquanto o país caminhou bem em relação ao protecionismo das águas (fato que pode ser verificado pelas várias resoluções CONAMA do período (Resoluções CONAMA 269/2000, 357/2005, 393/2007, 396/2008, 398/2008 e 430/2011 entre outras) e em relação à proteção do ar (Resoluções CONAMA 403/2008, 432/2011, 433, 2011 entre outras), as questões que envolvem a proteção do solo quase são inexistentes sendo a mais importante a que trata do uso do solo (Resolução CONAMA 005/1995). Algumas apresentam a proteção do solo como item coadjuvante do personagem principal que é a poluição das águas, fato que pode ser observado na resolução CONAMA 420/2009.

Contudo, isso não quer dizer que o solo esteja fora do ordenamento jurídico brasileiro. Segundo Avanzi e colaboradores (2009, p. 118) o primeiro Código Florestal

Brasileiro objetivava a manutenção da cobertura vegetal protetora nas terras, a fim de conservar o regime das águas e evitar a erosão das terras pela ação das intempéries. Até este momento, a preocupação da legislação seria de evitar a degradação dos recursos naturais.

A Lei 6.225/1975, segundo este objetivo, facultou ao Ministério da Agricultura a discriminação de regiões onde a exploração econômica estaria vinculada a “prévia execução de planos de proteção ao solo e de combate à erosão” (art. 1º, *caput*, Lei 6.225/1975). Atualmente, o que vigora é o Programa Nacional de Bacias Hidrográficas e Conservação de Solos na Agricultura, programa este que visa diretamente à preservação e o uso sustentável dos recursos hídricos e do solo (AVANZI *et al.*, 2009, p. 119).

No mesmo ano, entra em vigor o Decreto 76.470/1975, o qual "Cria o Programa Nacional de Conservação dos Solos – P.N.C.S. – e dá outras providências". No seu primeiro artigo, a lei demonstra o seu objetivo, que é de “promover, em todo o território nacional, a adoção das práticas de conservação do solo, assim entendidos a manutenção e o melhoramento da sua capacidade produtiva”.

O parcelamento do solo urbano, tratado pela Lei 6.766/1979, por tratar do loteamento e desmembramento do solo urbano e, portanto, mais especificamente relacionada aos aspectos quantitativos do recurso foge do escopo qualitativo dado ao tratamento da contaminação dos solos. Contudo, a alocação de atividades potencialmente causadoras de significativos impactos sobre a qualidade do solo, como postos de gasolina, deveriam merecer tratamento especial. Ilustrativamente, apenas o Estado de São Paulo possui legislação específica para os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), segundo Jacques e colaboradores (2007). Continuando com os autores, concordamos que:

Independentemente da atividade industrial, os centros urbanos são os locais com maior potencial de contaminação dos HAPs, devido aos postos de combustíveis, que podem contaminar o ar, o solo, o subsolo e as águas subterrâneas com hidrocarbonetos resultantes dos vazamentos nos tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis. (JACQUES *et al.*, 2007, p. 1193)

Apesar dos impactos reais e potenciais a que encontra-se submetido, o solo permanece como recurso secundário ou subsidiário, merecendo tratamento jurídico apenas como recurso natural que se presta a alguma atividade econômica principal, como a agricultura, sem o estabelecimento específico de normas e padrões de emissão e mesmo locais das diferentes atividades econômicas.

Apenas com o advento da Lei 6.938/1981 (Política Nacional de Meio Ambiente) o solo passa a receber tratamento diferenciado, assim como toda a temática ambiental. O marco

do ordenamento jurídico ambiental denota, pela primeira vez em âmbito federal, a perspectiva holística do ambiente, que seria recepcionada pela Constituição Federal em 1988.

Assim sendo, nesta lei federal está estabelecido que:

Art. 2º. A Política Nacional do Meio Ambiente tem por objetivo a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento socioeconômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana, atendidos os seguintes princípios:

[...] II - racionalização do uso do solo, do subsolo, da água e do ar;

[...]

Art. 3º - Para os fins previstos nesta Lei, entende-se por:

[...] V - recursos ambientais: a atmosfera, as águas interiores, superficiais e subterrâneas, os estuários, o mar territorial, o solo, o subsolo, os elementos da biosfera, a fauna e a flora. (Lei 6.938/1981).

Ao reconhecer a importância do solo como recurso ambiental individualizado e definir como princípio da PNMA a racionalização do seu uso, devemos interpretar que a Lei 6.938/1981 determina que o recurso ambiental ‘solo’ deve ser preservado e restaurado “com vistas à sua utilização racional e disponibilidade permanente, concorrendo para a manutenção do equilíbrio ecológico propício à vida” (art. 4º, VI, Lei 6.938/1981). Concepção que nos parece ancorada quando da leitura da legislação ambiental em vigor, por exemplo, das Leis 7.661/1988, 8.171/1991, 9.433/1997 e 9.605/1998, impregnada de dispositivos relacionados à gestão e fiscalização do seu uso racional.

Dáí compreendermos que o legislador, ainda que não explicitamente ou de forma rudimentar, concebia a perspectiva de longo prazo e, portanto, de sustentabilidade no uso dos recursos ambientais, de forma geral, e do solo, especificamente.

Preocupação que, devido ao aumento das atividades humanas e a pressão antrópica sobre os recursos naturais, tais como solo e água, vem se destacando nas últimas décadas. A utilização descuidada e sem planejamento dos recursos naturais ocasionou a degradação e as alterações nos ecossistemas naturais, principalmente devido ao manejo incorreto dos solos, resultando na desvinculação entre crescimento econômico e desenvolvimento sustentável (AVANZI *et al.* 2009, p. 116; SILVA *et al.* 2011, p. 2). Estas ações antrópicas, ao longo do tempo, têm alterado a fertilidade dos solos e reduzido a capacidade dos indicadores biológicos em indicar o nível de degradação ambiental (OLIVEIRA; SOUTO, 2011, p. 2).

Segundo Silva e colaboradores (2011, p. 2), quando os sistemas naturais são modificados pela ação humana, estas áreas tornam-se degradadas e podem ter a sua capacidade melhorada, conservada ou diminuída. Quando a alteração está associada a processos que resultam na perda da capacidade natural do sistema, diz-se que estas áreas estão degradadas. Sendo assim, a qualidade do solo e a sua sustentabilidade podem ser afetadas por fatores, tais como, as forças sociais, a pressão demográfica, a disputa de terra, as aspirações e as necessidades de cada tipo de cultura.

Por isso, devemos entender a concepção constitucional de desenvolvimento sustentável, vinculadora para as políticas públicas, da maneira mais ampla possível, conforme argumentação de Machado e Vilani (2010; 2011). Partimos da competência da União, dos Estados e do Distrito Federal de legislar concorrentemente sobre defesa do solo (art. 24, VI, CF/88). A partir da construção teórica dos autores e pelo exposto até aqui, podemos aplicar, no que toca ao tema deste trabalho, que o desenvolvimento sustentável nacional pressupõe o cumprimento da função social da propriedade rural e o planejamento e o adequado aproveitamento do solo urbano, de acordo com os ditames das funções sociais da cidade, para as presentes e futuras gerações (art. 182, *caput*, § 4º e art. 186, *caput* c/c art. 225, *caput*, *in fine*, CF/88).

Para tanto, para se pensar em desenvolvimento sustentável é preciso que haja regulamentação específica em relação à qualidade do solo tanto para as políticas de desenvolvimento urbano como para as políticas agrárias e em suas interfaces com as demais políticas setoriais. A distância que nos encontramos para o estabelecimento de uma política nacional integradora é a mesma para a construção das bases de dignidade para a existência das presentes e futuras gerações.

Em um momento de expansão da atividade petrolífera no país, com novas refinarias e as expectativas em torno da produção do pré-sal, a destinação dos resíduos produzidos diretamente pela indústria petrolífera, além daqueles contaminados por seus derivados, como óleos, graxas e combustíveis devem repercutir diretamente na regulamentação da qualidade do solo. Isso porque, o planejamento ou a destinação inadequadas em aterros sanitários e industriais, além da disposição em lixões e vazadouros, comprometerá o solo, com seus desdobramentos sobre os recursos hídricos.

Para exemplificar a complexidade do tema e relevância da discussão, destacamos, a partir de Bona e Santos (*apud* MARANHÃO *et al.*, 2009, p. 268), que o petróleo reduz a

capacidade de retenção de água pelo solo, interferindo no crescimento das plantas (v. tb. GOGOSZ *et al.*, 2010; LOPES, PIEDADE, 2010).

A edição de normas específicas e a implementação de políticas públicas precisam, portanto, reconhecer e internalizar a natureza holística da questão ambiental sob uma perspectiva de longo prazo, em respeito ao direito das futuras gerações à qualidade de vida.

A preocupação de longo prazo precisa ser ressaltada e, por isso, encontra-se relevada no conceito de desenvolvimento sustentável sob o manto da responsabilidade intergeracional, diante da magnitude dos impactos relacionados ao solo, como a desertificação. Oliveira e Souto (2011, p. 3) destacam da Convenção Mundial de Combate a Desertificação (Projeto BRA 93/036 – operacional até 2000, quando começou a ser reestruturado), seu primeiro artigo com a seguinte definição de degradação de terras:

[...] redução ou a perda da produtividade biológica ou econômica das terras agrícolas de sequeiro das terras de cultivo dos pastos e dos bosques em zonas áridas, semi-áridas e sub-úmidas secas, pelos sistemas de utilização de terra ou por um processo ou uma combinação de processos, incluídos os resultantes de atividades humanas e padrões de povoamento, tais como: [...] (ii) a deterioração das propriedades físicas, químicas e biológicas ou das propriedades econômicas do solo e (iii) a perda duradoura da vegetação natural.

Hillel (1998, *apud* DINIZ FILHO *et al.*, 2007, p. 28), destaca que a “a civilização atual cada vez mais dependerá do solo, principalmente porque vem aumentando esta dependência, enquanto os recursos naturais disponíveis de solo vêm diminuindo e sendo deteriorados”.

Kathounian (2001, *apud* VEZZANI; MIELNICZUK, 2009, p. 750) afirma que “a fertilidade é a capacidade de gerar vida, e é da matéria vegetal que se nutrem os complexos de vida”. Sendo assim, o mesmo autor complementaria que “não está no solo, nem nas plantas, nem nos animais, mas no seu conjunto dinâmico, integrado e harmônico, que se reflete em boas propriedades do solo e boa produção vegetal e animal”.

Através da preservação, monitoramento e respostas ao uso do solo, pode-se perceber as alterações que o ser humano está causando no solo. Sendo assim, seria interessante relacionar as alterações que vem ocorrendo ao longo do tempo (que podem resultar na extinção de diversas civilizações) com a sustentabilidade dos sistemas (DINIZ FILHO *et al.* 2007, p. 28; SILVA *et al.* 2011, p. 10).

Vezzani e Mielniczuk (2009, p. 750) destacam que o solo, agindo isoladamente, não consegue atingir a sua plena qualidade, necessitando da vegetação que ali se desenvolve para tal. Entretanto, segundo os mesmos autores, não se pode esquecer dos demais sistemas envolvidos no processo para recuperação do solo, tais como seus microrganismos presentes, integrados e adaptados ao seu local no ambiente (resultados de estudos como os desenvolvidos por Maranhão et al., 2009; Lopes, Piedade, 2010; Jacques *et al.*, 2007; Mariano *et al.*, 2007, corroboram esse entendimento).

Constatamos que a regulamentação do solo em nosso ordenamento ainda carece de maior sistematicidade, apesar dos avanços alcançados na década de 1990', e que esta tarefa demanda urgência diante dos impactos provenientes da gestão inadequada do solo, em área urbana ou rural. Defendemos a necessidade de aplicação do modelo de desenvolvimento sustentável encerrado na Constituição Federal pelas políticas públicas ambientais, em especial aquelas que tratem, direta ou indiretamente, do solo.

Podemos, diante do cenário apresentado, tecer algumas considerações e proposições no sentido de fortalecer esse processo de construção de uma sociedade economicamente desenvolvida e socialmente igualitária em um ambiente ecologicamente equilibrado.

### **Considerações finais**

O solo é um recurso natural extremamente complexo e que permite que os demais recursos fiquem disponíveis na sua melhor forma. Este recurso estando ecologicamente equilibrado e com a sua qualidade assegurada, possibilita a produtividade biológica, mantém a qualidade dos outros recursos ambientais e, por fim, permite a sobrevivência do homem num ecossistema equilibrado por um longo tempo.

O arcabouço ambiental em relação ao solo foi sendo construído aos poucos e vem sendo constantemente ampliado. O passo inicial desta construção foi dado em 1975, demonstrando uma primeira preocupação com o solo propriamente dito, porém mais voltada para a erosão que prejudicaria a vida humana.

A década de 80 foi marcada por dispositivos que fizeram com que este recurso passasse a ser realmente reconhecido. No início da década de 80, o solo foi identificado como recurso ambiental, sendo exigido o seu uso racional. Na década seguinte, teve início a preocupação com o solo pelo uso de agrotóxicos e, posteriormente, seu tratamento vinculado à gestão das águas. A caminhada legislativa, entretanto, apesar destes avanços e do estabelecimento de penalidades pelos danos causados ao solo, estagnou no processo de erosão

e ampliou o rol de danos ambientais, como aqueles inerentes à indústria petrolífera, que podem comprometer a qualidade do solo.

As lacunas deixadas pela política ambiental adotada nos últimos anos tornam preocupante a questão da indústria do petróleo no país. Conforme descrito anteriormente por Silva (2008), a cadeia do petróleo é vasta e extremamente poluente desde os primeiros processos de prospecção até sua distribuição e utilização dos derivados pelo consumidor final.

Ao se fazer uma análise das principais resoluções do CONAMA se observa claramente a preocupação do órgão em regular questões relacionadas à poluição das águas em primeira instância. Até nas resoluções de abrangência maior como a resolução 420/2009 percebe-se claramente o objetivo primário da resolução que é proteger o solo que entra em contato com ambientes aquáticos. Isto é observado no artigo segundo parágrafo único. A Resolução 362/2005 é outro dispositivo que trata do descarte de óleo lubrificante, porém com enfoque na proteção aos ambientes aquáticos.

A resolução em questão é uma dentre outras que não privilegiam o solo como objeto principal da resolução. Em todo texto percebe-se a preocupação com a problematização da poluição do solo alcançar leitões aquáticos. Esta preocupação é válida, porém não deve pautar uma resolução que se propõe a regulamentar questões direcionadas à poluição do solo.

Obviamente a poluição da água em conjunto com a poluição do solo é importante e merece o devido tratamento, porém os impactos ambientais de tais poluições são diferentes, alcançam ambientes diferentes e por isto devem ser tratados de forma diferenciada.

Em termos gerais, o desafio central, observado a partir da legislação analisada, é o tratamento esparso do solo em meio às diferentes normas ambientais em vigor, que disciplinam desde aspectos ambientais da agricultura à gestão das águas. Entretanto, apesar de reconhecida a importância do solo como substrato de atividades econômicas e de conservação de outros recursos naturais, não há, ainda, uma regulamentação que estabeleça as diretrizes, princípios e objetivos do planejamento e gestão de seu uso racional.

Especificamente, duas questões merecem atenção ao se pensar a interface entre o desenvolvimento da atividade petrolífera no país e a conservação da qualidade do solo para as presentes e futuras gerações:

- a. Ausência de regulamentação clara sobre a poluição do solo causada por petróleo e derivados;
- b. Tratamento da poluição do solo como uma poluição secundária.

Passadas 3 décadas do conceito legal de meio ambiente como o “conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física, química e biológica, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas” (art. 3º, I, Lei 6.938/1981), não é concebível a permanência de lacunas em relação à visão holística de meio ambiente. Sobretudo, diante de um recurso cuja racionalização de seu uso é considerada essencial para a manutenção do equilíbrio ecológico propício à vida (art. 2º, II c/c 4º, VI, Lei 6.938/1981).

As resoluções CONAMA precisam urgentemente de reformulações para que tenham abrangência maior do que as regulamentações existentes hoje. Há necessidade clara de tratamento mais detalhado em relação à poluição de solo causada por vazamentos de petróleo e derivados, melhor regulamentação sobre os transportes de derivados, quer sejam por navios, caminhões ou dutos de transporte.

O arcabouço judiciário brasileiro voltado para a matéria ambiental, vindo sendo constantemente revisado e adaptado. Para atingir o seu pleno objetivo, assim como permitir que ocorra um “desenvolvimento sustentável” de maneira mais eficiente, acreditamos que é importante diferenciar os ambientes (urbanos e rural) e dar uma atenção aos diferentes tipos de solo que temos no país, permitindo com que este não seja cada vez mais degradado por um insistente processo de planejamento imediatista.

Não se trata aqui de proposições oriundas de mera especulação teórica, mas do cumprimento das disposições contidas na Política Nacional do Meio Ambiente, em especial aquelas relacionadas ao estabelecimento de critérios e padrões de qualidade ambiental e de normas relativas ao uso e manejo do solo, consoante entendimento do objetivo encerrado no art. 4º, III.

As lacunas relacionadas à proteção do solo, em última análise, demonstram o descompasso entre, de um lado, o alcance das leis ambientais e das resoluções do CONAMA e, de outro, o modelo de desenvolvimento sustentável definido pela Constituição Federal e as disposições da Política Nacional do Meio Ambiente.

Caminhamos, assim, em meio a um cipoal de normas e políticas ambientais destituídas de preocupação com um substrato vital para o meio ambiente ecologicamente equilibrado e, portanto, sem eficácia no sentido de assegurar existência digna para as presentes e futuras gerações.

## **Referências bibliográficas**

ADAMS, R. H.; MORALES-GARCÍA, F. Concentración residual de hidrocarburos en el suelo del trópico. I: Consideraciones para la salud pública y protección al ganado. *Interciencia*, v. 33, n. 7, p. 476-482, 2008.

ADAMS, R. H.; ZAVALA-CRUZ, J.; MORALES-GARCÍA, F. Concentración residual de hidrocarburos en el suelo del trópico. II: Afectación a la fertilidad y su recuperación. *Interciencia*, v. 33, n. 7, p. 483-489, 2008.

ALMEIDA, J. G.A. *Políticas Públicas e Gestão Ambiental*. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/EA/adm/admarqs/JulianAlmeida.pdf>>. Acesso em 22 dez. 2011.

ANDRADE, M. T.; MARZULLO, A. C.; SANTOS, F. C.; YOUNG, C. E. F. *Emissão de poluentes na indústria do petróleo*. Instituto de Economia da UFRJ. Rio de Janeiro, 2003.

AVANZI, J.C.; BORGES, L.A.C.; CARVALHO, R. Proteção legal do solo e dos recursos hídricos no Brasil. *Revista em Agronegócios e Meio Ambiente*, v. 2, n. 2, p. 115-128, 2009.

BACKER, K.H; HERSON, D.S. *Bioremediation*. McGraw-Hill, New York, 1994, p. 97-120.

BARROS, D.; OLIVEIRA, V.; SANTANA, M. F. E.; CARVALHO, D. D. Caracterização Ambiental dos postos de revenda de combustíveis no Rio de Janeiro. In: *XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*. Anais... Rio Grande do Norte. 2008.

CACHUMANI, R. M. L. Aspectos sobre avaliação ambiental das atividades de exploração e produção de petróleo marítimo da Bacia de Campos. In: *IV Congresso Nacional de Excelência em Gestão*. Anais... Niterói, 2008.

CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R.N.; YADAV, S.; MOHAN, D. Accumulation and distribution of toxic metals in wheat (*Triticum aestivum* L.) and Indian mustard (*Brassica campestris* L.) irrigated with distillery and tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1514-1521, 2009.

CHAVES, M. P. S. R. Conflitos socioambientais e identidades políticas na Amazônia. 2010. Disponível em: <<http://www.achegas.net>>. Acesso em 31 dez. 2011.

DIEESE. *As recentes descobertas de petróleo e gás natural e o marco regulatório da indústria de petróleo no Brasil*. DIEESE, 2008, n. 71.

DINIZ, A. Poluição de solos, riscos e conseqüências. *Revista da Faculdade de Ciência e Tecnologia da UFP*. v.5, p. 97-106, 2005.

- DINIZ FILHO, E. T.; MESQUITA, L. X.; OLIVEIRA, A. M.; NUNES, C. G. F.; LIRA, J. F. B. A prática da compostagem no manejo sustentável de solos. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 2, n. 2, p. 27-36, 2007.
- GOGOSZ, A. M.; BONA, C.; SANTOS, G.; BOTOSSO, P. Germination and initial growth of *Campomanesia xanthocarpa* O. Berg. (Myrtaceae), in petroleum-contaminated soil and bioremediated soil. *Braz. J. Biol.*, 2010, vol. 70, no. 4, p. 977-986.
- GOMES, P. L.; OLIVEIRA, V. B. P.; NASCIMENTO, E. A. Aspectos e Impactos no descarte de óleos lubrificantes: o caso das oficinas. In: *IV Congresso Nacional de Excelência em Gestão*. Anais... Niterói, 2008.
- JACQUES, R. J. S.; ZAIDA, F. M. B.; ANTONIOLLI, I.; CAMARGO, F. A. O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. *Ciência Rural*, v. 37, n. 4, p. 1192-1201, 2007.
- LOPES, A.; PIEDADE, M. T. F. The period of contamination with petroleum influences the regrowth of *Echinochloa polystachya* (HBK) Hitchcock in varzea soil in Central Amazon? *Biota Neotrop.*, v.10, n. 4, p. 143-148, 2010.
- LUCHESE, C. Petróleo. *Estudos avançados*, São Paulo, v. 12, n. 33, 1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ea/v12n33/v12n33a03.pdf>>. Acesso em 28 dez. 2011.
- MACHADO, C.J.S. (Org.) (2012). *Ciências, Políticas Públicas e Sociedade Sustentável*. Rio de Janeiro: E-Papers.
- MACHADO, C. J. S.; VILANI, R. M. O novo marco regulatório brasileiro para a exploração das reservas petrolíferas brasileiras. *Revista da Faculdade de Direito da Universidade Federal de Minas Gerais*, Belo Horizonte, v. 1, p. 101-137, 2011
- MACHADO, C. J. S.; VILANI, R. M. Aspectos jurídicos ambientais na exploração do Pré-sal: uma leitura do novo marco regulatório sob a perspectiva constitucional. *Revista Forense*, Rio de Janeiro, v. 412, p. 413-427, 2010.
- MARANHO, L.; DZIEDZIC, M.; MUÑIZ, G.; KUNIYOSHI, Y.; GALVÃO, F. Effects of the pollution by petroleum on the tracheids along the stem of *Podocarpus lambertii* Klotzsch Ex Endl., Podocarpaceae. *Braz. J. Biol.*, v. 69, n. 2, p. 263-269, 2009.

- MARIANO, A. P.; KATAOKA, A. P. A.; ANGELIS, D. F.; BONOTTO, D. M. Laboratory study on the bioremediation of diesel oil contaminated soil from a petrol station. *Brazilian Journal of Microbiology*, n. 38, p. 346-353, 2007.
- MELO, R. F.; DIAS, L. E.; MELLO, J. W. V.; OLIVEIRA, J. A. Potencial de quatro espécies herbáceas forrageiras para fitorremediação de solo contaminado por arsênio. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33, p. 455-465, 2009.
- MILARÉ, E. Direito do ambiente: um direito adulto. *Revista de Direito Ambiental*, São Paulo, ano 4, n. 15, p. 34-55, jul./set. 1999.
- MONIÉ, F. Petróleo, industrialização e organização do espaço regional. In: PIQUET, R. *Petróleo, royalties e região*. Rio de Janeiro: Garamond, 2003. p. 257-286.
- MONOSOWSKI, E. Políticas Ambientais e Desenvolvimento no Brasil. *Cadernos FUNDAP*, São Paulo, n. 9, v. 16, p. 15-24, 1989.
- MOTA, S. Introdução à Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. *Sindicato Nacional dos Editores de Livros*, Rio de Janeiro, 1997.
- OLIVEIRA, E. M.; SOUTO, J. S. Mesofauna edáfica como indicadora de áreas degradadas. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 6, n. 1, p. 01-09, 2011.
- SAUVY, A. Troismondes, uneplanète. *L'observateur*. Ed. Societé Démographie, Paris, 1952.
- SILVA, R. C. S.; ALMEIDA, J. C. R.; BATISTA, G. T.; FORTESNETO, P.. Os indicadores físicos, químicos e biológicos da qualidade do solo e da sustentabilidade dos ambientes naturais. *Repositório Eletrônico Ciências Agrárias*, Coleção Ciências Ambientais. p. 01-13, 2011.
- SOUSA, A. C. A. A evolução da política ambiental no Brasil do século XX. Disponível: <[http://www.achegas.net/numero/vinteeseis/ana\\_sousa\\_26.htm](http://www.achegas.net/numero/vinteeseis/ana_sousa_26.htm)>. Acesso em: 28 dez. 2011
- VEZZANI, F. M.; MIELNICZUK, J. Uma visão sobre qualidade do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33, p. 743-755, 2009.

**APÊNDICE B - Emission of Volatile Organic Compounds and Greenhouse Gases from the Anaerobic Bioremediation of Soils Contaminated with Diesel**

Emission of Volatile Organic Compounds and Greenhouse Gases from the Anaerobic  
Bioremediation of Soils Contaminated with Diesel

Marcio Gonçalves Franco, Sergio Machado Corrêa, Marcia Marques, Daniel Vidal Perez

Marcio G. Franco, Sérgio M. Corrêa (✉)

Faculty of Technology,

State University of Rio de Janeiro,

Rodovia Presidente Dutra, km 298, Resende, RJ, Brasil, 27537-000

e-mail: sergiomc@uerj.br

Marcia Marques Gomes

Faculty of Engineering,

State University of Rio de Janeiro,

Rua São Francisco Xavier, 524, sala 5024E, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 20559-900

e-mail: marcia@marques.pro.br

Daniel Vidal Perez

EMPRAPA - National Centre for Soil Research, Brazil

Rua Jardim Botânico 1024, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 22460-000

e-mail: danperezator@gmail.com

Abstract

Bioremediation processes have been credited for reducing high levels of organic contaminants from soils. However, during the bioremediation of soils contaminated with diesel, the volatilization of light molecules and conversion of heavy molecules to volatile organic

compounds (VOCs) and greenhouse gases (GHGs) can occur. The ongoing construction of a large petrochemical complex in Rio de Janeiro (COMPERJ) and the transportation of large volumes of oil byproducts have raised deep concerns regarding accidents that may result in soil contamination; bioremediation is a potential technique that can be applied to minimize damage from such contamination. The objective of this study was to characterize the emission of GHGs and VOCs during the bioremediation of soils contaminated with diesel oil. Soil samples contaminated with 0.5, 2.0 and 4.0 w/w% diesel oil were kept in glass reactors (2 L internal volume) for 3 months under anaerobic conditions. The soil moisture was controlled at 80% of the field capacity. Bioremediation processes were investigated in regards to nutrient adjustment (biostimulation), no adjustment (natural attenuation) and sterilized soil. The gases emitted from reactors were collected with coconut shell charcoal cartridges, and the GHGs were collected in Tedlar bags. The chemical analyses were performed using a gas chromatograph. The results indicated that air samples contained high concentrations of CO<sub>2</sub> but low of CH<sub>4</sub>. Differences in the composition of the gas emitted (CO<sub>2</sub>), were not significant. Regarding VOC emissions, such as alkanes and alkenes (both branched), cycloalkanes, and aromatic- compounds, the compounds with higher emissions were cycloalkanes and branched alkanes.

Keywords: Emissions, Diesel, Atmosphere, Bioremediation, VOC, GHG

## 1 Introduction

Soil contamination is the result of the industrial progress that society has experienced during the second half of the last century as well as the rapid population and economic growth in the present century. A list of USA environmental national priorities from the mid-90s identified 1,200 contaminated areas with the potential of increasing to 32,000 sites, according

to Backer and Herson (1994). In the largest Brazilian cities, such as Rio de Janeiro and São Paulo, environmental protection agencies such as Instituto Estadual do Ambiente (INEA) and Companhia Estadual de Saneamento Básico (CETESB) reported several contaminated areas, such as Spínola (2011) in São Paulo and A. Magrini (2004) in Rio. The petroleum industry introduces toxic pollutants into the environment through several processes, such as exploration, exploitation, transportation, storage, and refinement. While the environmental and health problems resulting from the pollution of soil and water with petroleum are well known, the impacts on the atmosphere are poorly studied. Large quantities of volatile organic compounds (VOCs) are released into the atmosphere during accidents, general operations, and during treatment processes of contaminated soil and water. To address the issue raised by remediation technologies and their potential to release pollutants into the atmosphere, the bioremediation technique and the soil from the region where the Petrochemical Complex of Rio de Janeiro (COMPERJ) has been constructed were chosen for study. COMPERJ is a petrochemical complex being built in the region of Itaboraí in the Rio de Janeiro Metropolitan Area that primarily aims to increase the domestic production of petrochemicals. COMPERJ will be responsible for processing 450 thousand barrels per day of crude oil with a high transportation flow of raw materials as well as final products. Consequently, the risk of pollution related to oil spills is expected to increase considerably.

According to Walworth et al. (2005), bioremediation processes are influenced by nutrients and both physical and chemical conditions. The more important nutrients are nitrogen and phosphorous (in regards to microbiology activity and cell growth). As stated by Walworth et al. (2005), “treating petroleum-contaminated soil with nitrogen can increase cell growth rate, decrease the microbial lag phase, help to maintain microbial populations at high activity levels, and increase the rate of hydrocarbon degradation”. Walworth et al. (2005) also suggest using nitrogen levels lower than  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  for the biodegradation of petroleum

hydrocarbons. Temperature also plays an important role in the mechanism of bioremediation. Nester et al. (2001) comment in their work that the speed of enzymatic reactions in the cell approximately doubles for each 10°C rise in temperature. In this case, controlling temperature is very important for the optimization of the bioremediation process. In some cases, high temperatures could inactivate bacterial metabolism and therefore interrupt the treatment. According to Nester et al. (2001), the use of a high temperature could be appropriate only if the bacteria present are thermophilic microorganisms, as the temperature activation is close to 60°C. Perfumo et al. (2007) suggested the intrinsic potential for natural attenuation in cool soils through thermally enhanced bioremediation techniques.

In terms of the compounds produced by remediation processes, there are no results regarding quantification but rather only the identification of compounds. The emissions of aerobic remediation are different than those of anaerobic remediation. Sources such as Carberry (2001), Gogoi et al. (2002), Iranzo et al. (2006), Shannon and Unterman (1993) and Van Deuren et al. (2002) comment that some gases are formed by bioremediation processes, including carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), methane (CH<sub>4</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O). These emissions from the remediation of contaminated soils are not a new issue. The bioremediation of oil-contaminated soils has shown to be highly efficient; the microorganisms typically receive all of the credit for the removal efficiency. Losses due to volatilization or breakages of contaminants into lighter molecules with subsequent volatilization with no interference from microorganisms have not been estimated. According to Solomons (1996), breaking down hydrocarbons into smaller molecules is simple but requires the availability of metals such as iron, nickel, or aluminum in the soil. According to EMBRAPA (1997), most soils contain these metals, and reactions catalyzed by these metals are possible. However, according to Solomons (1996), the low concentrations of metal found in soil make these reactions unlikely.

Environmental problems related to the emissions of VOCs and greenhouse gases (GHGs) are known to occur. The major problems associated with these emissions are the quantities of the emitted gases into the atmosphere and the impact of the Greenhouse effect. There is a direct link between GHG and VOC emissions and the Greenhouse effect, as described by Manning (2011), which is considered to be one of the most serious problems facing society today.

With the fast development of environmental problems related to the emissions of VOCs and GHGs, few studies assessing this aspect have been completed. According to Cooper (1992), Bennett (1987), Rohland and Harper (1985) and Zou (2003), many VOCs are released during the storage and waste of energy. These studies quantified VOCs and found alarming emission values during the storage of high concentrations of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. Likewise, the present study seeks to quantify the VOCs and GHGs released during the anaerobic bioremediation process of soils contaminated with diesel oil. The specific objectives of this study are as follows: (i) to assess the conversion of heavy into lighter hydrocarbons under three different microbiological conditions (abiotic processes, natural attenuation and biostimulation); (ii) to assess temperature variations in the reactors during the experiments due to the applied treatment strategies; (iii) to characterize the emission patterns and quantify VOCs and GHGs; and (iv) to check the residual contaminants in the soil after treatment, with the purpose of estimating mass balance.

## 2 Methodology

### 2.1 Soil Sampling and Site Description

The soil used in the study was collected at the COMPERJ region (located at Rodovia Estadual RJ 116 Km 5 Itaboraí – RJ, Brazil) and characterized according to EMBRAPA,

Bertrand (1965), Bohn et al. (1979), Brener and Jackson (1970) and Sowers (1965). All soil samples were collected on the same day and under similar sampling conditions before being mixed and stored in a polyethylene bag.

According to EMBRAPA, the representative soil of the region is a Cambisol type that is characterized by an incipient development of B horizon, represented in the surface layer (0-20 cm).

## 2.2 Experimental setup

To assess air emissions from soils contaminated with diesel without the interference of microorganisms (abiotic processes-AB), under natural conditions (natural attenuation-NA), and with the stimulation of the indigenous microorganisms (biostimulation-BI), three different setups (AB, NA, BI) were prepared as described below.

*Abiotic Processes (AB)*: to assess the emissions from soil samples with no microbial activity, the soil pH was adjusted to neutrality (approximately 7.0), as described in the literature (U.S.EPA, 1996; Sarkar et al., 2005). The soil was then subjected to sodium azide (5% w/w) for 1 h and autoclaved for 2 h. The water used for moisture adjustment was also autoclaved.

*Natural Attenuation (NA)*: to assess the degradation processes with no interference, the soil was tested without any chemical or thermal sterilization.

*Biostimulation (BS)*: to enhance microbial activity, the soil pH was adjusted to neutrality (approximately 7.0), as described in the literature (U.S.EPA, 1996; Sarkar et al., 2005); no sterilization was performed. Phosphorous ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) and Nitrogen (Urea) were added according to the literature, where some authors (Alexander, 1999; Liebeg and Cutright, 1999) suggest a ratio of 10 mg of Phosphorous per 100 mg soil and 25 mg of Nitrogen per 100 mg of soil.

The emissions of VOCs and GHGs from bioremediation processes were studied using 2-L glass reactors coupled with coconut shell charcoal (CSC double bed 400/200 mg) cartridges and 3-L Tedlar bags in series. The emissions were measured during the treatment of 1.0 kg of soil artificially contaminated with commercial diesel oil. The commercial diesel oil (with 5% biodiesel) was chosen to reflect the current use of B5 diesel in Brazil and the subsequent increased potential for accidents during the first year of COMPERJ's operation. The B5 diesel concentrations in the treated soil samples were 0.5%, 2.0% and 4.0% w/w.

Soil humidity was controlled throughout the experiment to 80% of its field capacity using the gravimetric method. The reactors were weighed each week, and the water content was adjusted by adding fresh distilled water to its top.

The reactors were kept in the same room throughout all of the experiments at an ambient temperature of 20°C and without sunlight.

### 2.3 Emissions Sampling

The CSC cartridges were changed after 30, 60 and 90 days and analyzed for light VOCs (adsorbed on the CSC cartridges). The gases retained in the cartridges were extracted with 1.0 mL of dichloromethane in an ultrasound bath for 10 min. GHGs stored in the Tedlar bags were sampled with a 10-mL gastight syringe and analyzed on the same day. The volume collected by each bag was measured using a 250-mL polypropylene syringe. After 90 days, the remaining hydrocarbons in the contaminated soils were extracted using cyclohexane in a Soxhlet extractor for 4 h and analyzed.

### 2.4 Chemical analyses

VOC analyses on samples obtained with CSC cartridges and n-alkanes from the soil were performed using a Varian 450 Gas Chromatograph coupled to a Varian 220 Mass

Spectrometer (ion trap) under the following conditions: injector at 120° C; mobile phase He 1.0 mL min<sup>-1</sup>; VF5MS column 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm; column temperature of 40° C for 4 min, followed by heating at 10° C min<sup>-1</sup> to 200° C and stabilizing for 10 min; and 1.0 µL splitless injection. The mass spectrometer was operated in SCAN mode (45-360 m/z), with a trap temperature at 250°C, transfer line at 280°C, and manifold at 40°C. Quantification was performed by the external standard method using a ChemService TPH-6JM standard (Diesel Range Organics Mixture #2). Calibration curves with five levels in triplicate were used, ranging from 0.5 to 10.0 mg L<sup>-1</sup> of each compound; the coefficient correlations were greater than 0.98.

For GHGs, chemical analyses were performed using an Agilent 7890A Gas Chromatograph with three detectors: a thermal conductivity detector (TCD) to measure CO<sub>2</sub> at high levels as well as molecular oxygen and nitrogen, an electron capture detector (ECD) to measure N<sub>2</sub>O and a flame ionization detector (FID) to measure CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> at low levels.

The developed chromatograph system uses two separated channels with 1/8" packed columns (HayeSep Q80/100). The first channel uses two valves for the TCD and FID, arranged in series to measure CO<sub>2</sub> using a metanizer to convert CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. The other channel with two valves is used to measure N<sub>2</sub>O on the micro ECD. Two pre-columns are used to retain heavier compounds and send oxygen and water to vent. A 1.0 mL sampling loop is used columns are kept at 60°C and valves are kept at 100°C. The FID is operated at 250°C, the ECD at 350°C and the TCD at 200°C. Helium 5.0 is used as the mobile phase at 21 mL min<sup>-1</sup>. The calibration was performed using five standards (from Linde Gas) with GHG concentrations ranging from 351 to 451 µmol mol<sup>-1</sup> of CO<sub>2</sub>, 1.510 to 2.010 µmol mol<sup>-1</sup> of CH<sub>4</sub> and 0.250 to 0.350 µmol mol<sup>-1</sup> of N<sub>2</sub>O. The correlation coefficients (R<sup>2</sup>) for the calibration curves in triplicates were higher than 0.99 for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and 0.98 for N<sub>2</sub>O.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Soil Characterization

Soil from the COMPERJ site has a sandy loam texture, with 120 g kg<sup>-1</sup> of clay and 798 g kg<sup>-1</sup> of sand. Elemental analysis of this soil indicated a low content of organic carbon (8.4 g kg<sup>-1</sup>) and a C/N ratio consistent with a well-humidified organic matter soil (10). The acidic pH (5.3), low base saturation (8%), high aluminum saturation (58%) and low content of phosphorus are consistent with tropical soil conditions. In this context, the high amount of aluminum found in the soil sample (0.7 cmolc kg<sup>-1</sup>) can facilitate biodegradation, as this metal can act as electron acceptor. Regarding the extraction of other metals by Mehlich 1 solution (HCl 0.05 + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.0125 mol L<sup>-1</sup>), the levels of Fe, Mn, Zn and Cu were within the range found in Rio de Janeiro State (Palmieri et al., 2003). The levels of Cr, Cd and Pb were within the normal range in Brazil. Co and Ni were below the limit of detection of the technique (ICP-AES).

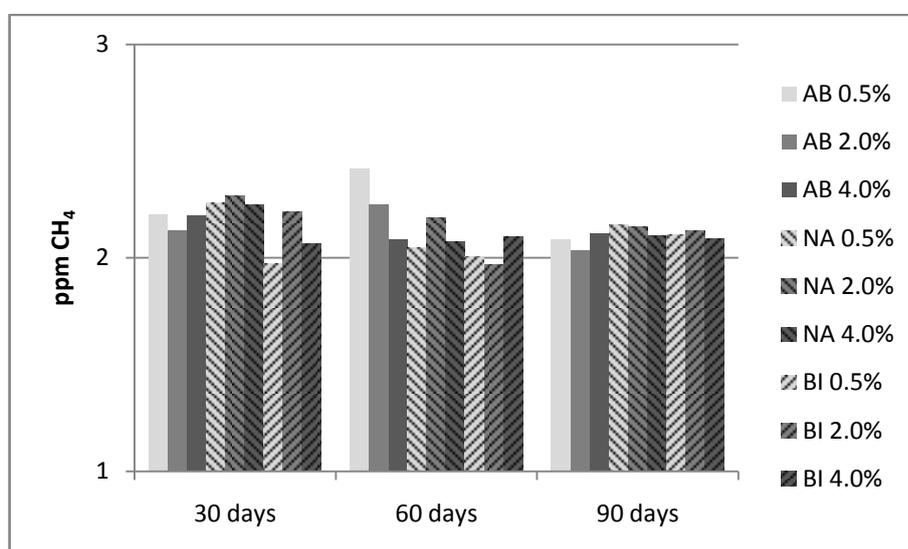
### 3.2 Temperature

The temperatures reached by the soil mass during various treatments showed negligible variation. According to Jacques and Seminoti (2006), in anaerobic systems, electron transfer reactions occur with a low energy release. No supply of oxygen was available throughout the 90 days that the samples were in the locked reactors, aiming to establish an anaerobic environment. The highest temperature observed in the biostimulation reactors occurred at the end of the experiment, but did not exceed 23°C. In the other reactors, the temperature did not exceed 22°C.

### 3.3 GHG emissions

High GHG concentrations ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ ) were observed even after 90 days of treatment as shown in Figures 1, 2 and 3.

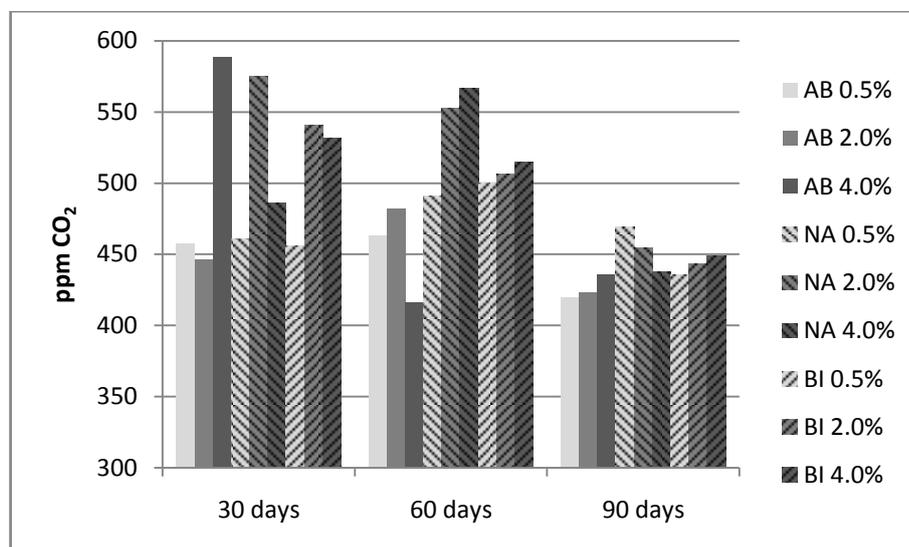
**$\text{CH}_4$ :** Different treatments (AB, NA and BI) resulted in less variation regarding methane concentration in samples obtained after 30, 60 and 90 days from reactors containing soil with high contamination (4% B5 diesel) compared to those from reactors with soils with lower contamination (0.5% B5 diesel). Samples collected in the ambient air of the experiment room displayed methane values ranging from 1.3 to 1.7 ppm, indicating that the methane was emitted from all of the experiments.



**Fig. 1**  $\text{CH}_4$  concentration from reactors with soil contaminated with 0.5%, 2.0% and 4.0% diesel B5 after 30, 60 and 90 days of treatment by AB, NA and BI.

**$\text{CO}_2$ :** The concentrations of  $\text{CO}_2$  are shown in Figure 2. A trend was observed that revealed a reduction in sample concentration throughout the days of the experiment in all of the reactors, regardless of the initial concentration of the soil contaminant and the treatment applied. A higher initial B5 diesel concentration in the soil led to a higher concentration observed after 30 and 60 days of treatment. However, by the end of the experiment, all treatments were releasing approximately 450 ppm  $\text{CO}_2$ . The ambient air of the experiment room revealed

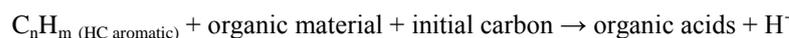
values ranging from 380 to 410 ppm of CO<sub>2</sub>, indicating that the emissions from the reactors are considerable.



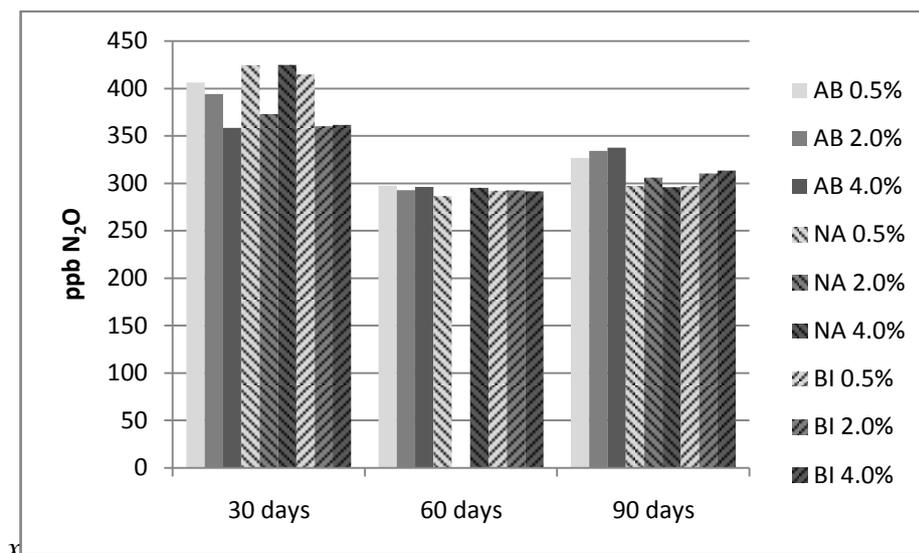
**Fig. 2** CO<sub>2</sub> concentration from reactors with soil contaminated with 0.5%, 2.0% and 4.0% diesel B5 after 30, 60 and 90 days of treatment by AB, NA and BI.

**N<sub>2</sub>O:** Regardless of the treatment applied (AB, NA or BI) or the initial concentration of the contaminant in the soil, after 30 days of treatment, the concentration in the sample was approximately 20% higher than those measured after 60 and 90 days of treatment. A plateau of N<sub>2</sub>O concentration approximately 300 ppb was reached in samples obtained after 60 and 90 days of experimentation. The ambient air of the experiment room presented N<sub>2</sub>O values ranging from 295 to 310 ppb, indicating a small emission of this GHG after 60 and 90 days of experimentation.

The results suggest that the studied gases were generated by anaerobic processes. According to Díaz (2004) and Ernst et al. (1990), the generation of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> are common processes in which oxygen is not necessary. The steps of these processes are described by reactions presented by Días (2004):



Despite these aspects, the possibility that CHG was formed by chemical reactions (transformation of heavy hydrocarbons into lighter molecules such as CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) should be considered; however, this discussion will be completed in another paper.



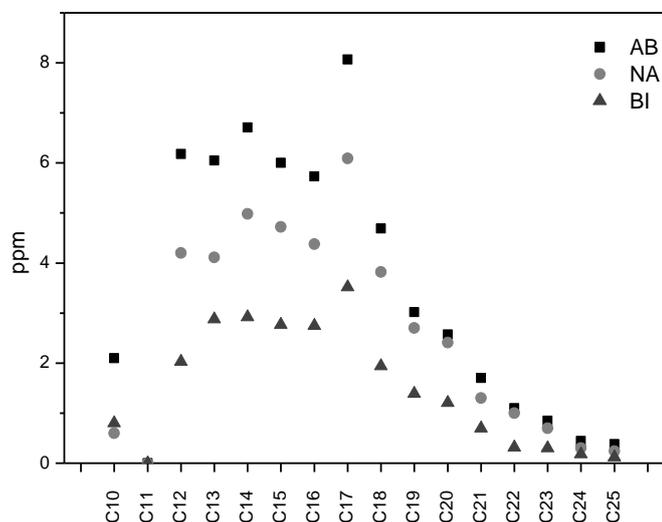
**Fig. 3** N<sub>2</sub>O from reactors with soil contaminated with 0.5%, 2.0% and 4.0% diesel B5 after 30, 60 and 90 days of treatment by AB, NA and BI.

### 3.4 Remaining contamination in soil

Figure 4 shows concentrations of several remaining n-alkanes that were extracted from the soil of different reactors after 90 days of treatment (soil contaminated with 2% B5 diesel). Although the relative abundance of each remaining compound is maintained in all treatments, the soil that underwent biostimulation (reactors BI) showed consistently less remaining n-alkanes than the soil from the natural attenuation reactor (NA) and abiotic process reactor (PA), suggesting that higher degradation occurred in BI and to a lesser extent in the NA process.

Regarding hydrocarbons, a more detailed observation of decane, for instance, reveals that the concentration of decane in the soil after the experiment is < 2 ppm in both the NA and BI reactors and slightly above 2 ppm in the AB reactor. This result indicates that most decane (existing or generated during the degradation of larger alkanes) was emitted as a gas, as observed in Table 1. These emissions were no longer observed after 60 and 90 days of

treatment. Regarding C17-C18 hydrocarbons, according to Peters (2005), these classes of compounds are difficult to degrade because they are petroleum biomarkers (terpenoids or isoprenoids) whose stability is their major characteristic.



**Fig. 4** N-alkanes extracted from soil initially contaminated with 2% (w/w) diesel B5 obtained from reactors PA, NA and BI after 90 days of experiment.

**Table 1** Decane emission to atmosphere after 30 days from the Abiotic Processes (AB), Natural Attenuation (NA) and Bioestimulation (BI) reactors with 0.5%; 2.0% and 4.0% diesel B5.

Treatment	30 days (ppm)
PA_0.5%	2.39
NA_0.5%	18.2
BI_0.5%	10.2
PA_2.0%	12.0
NA_2.0%	14.5
BI_2.0%	36.0

PA_4.0%	1.34
NA_4.0%	5.01
BI_4.0%	17.6

---

The microbiota was quantified through various treatments, and the results can be observed in Table 2. However, some authors argue that it is very difficult to guarantee total soil sterilization and defend inhibition only (Trevors, (1996) and Bartha (1981)). Accordingly, it is not possible to guarantee that the emissions from the abiotic process reactor (AB) are only due to abiotic processes because the application of sodium azide and thermic treatment do not guarantee total and prolonged sterilization, suggested by authors such as Trevors (1996), Skipper (1973) and Wang (2005). This lack of guarantee is particularly true because the diesel or any other type of petroleum-based product can add microorganisms to the soil, according to Milić et al. (2009). However, at the same time, the results of the quantification of microbiota present in the reactors are a strong signal of low microorganism activity in the soil after sterilization treatment.

Table 2 - Counting of microorganisms in soil of anaerobic treatment

Treatment	Fungi (CFU/g soil)	Heterotrophic bacteria (CFU/g soil)
PA	0	0
NA	$1.0 \times 10^2$	$4.7 \times 10^3$
BI	$3.7 \times 10^2$	$4.2 \times 10^3$

In relation to GHG emissions, it is necessary to also perform the experiment for aerobic processes to verify the generation of GHGs, as described by Nakawa & Andréia

(2006), Díaz (2004) and Ernst et al. (1990), due to the possibility of hydrocarbon conversion. These conversions are reactions catalyzed by metals such as nickel and other heavy metals, as stated by Solomons (1996). The function of these metals is to receive electrons; transition metals are very important because they are known to be deficient in electrons. Solomons (1996) described that while a low metal concentration is insufficient for catalysis reactions, according to the EMBRAPA analysis, the metal concentration in the soil is not high and the catalysis could be not performed. These questions can be solved only through a comparison with aerobic mechanisms, as the microbiota activation is much higher than that of anaerobic mechanisms, according to Carberry (2009), Díaz (2004), Ernst (1990) and Iranzo (2001).

#### **4 Conclusions**

This investigation demonstrated that emissions of VOCs occur under anoxic/anaerobic conditions. The possibility of the conversion of larger hydrocarbons into smaller ones during the experiment should be considered. Further studies should be conducted to confirm the absence of active microbiota in sterilized soils. Regarding GHG emissions, it is premature to say that the entire content of generated gas comes from biological processes. It is more likely that an initial different population of microorganisms colonize the soil after sterilization takes place due to the low residual effectiveness of the applied sterilization procedures.

There is no doubt, however, that the contribution of GHGs from the bioremediation processes is not negligible, and it should be better estimated in full-scale treatment plants.

#### **Acknowledgements**

The financial support from the *Rio de Janeiro Foundation for Research Assistance* (FAPERJ) as well as the *Brazilian National Council for Scientific and Technological Development* (CNPq) are acknowledged. The support for international exchange from the *Swedish Foundation of International Cooperation in Research and Higher Education* (STINT) was also appreciated.

## References

Magrini, J.J., Rodrigues & M. Scheffer. (2004). Management of contaminated areas: a study from Rio de Janeiro State. *Waste Management and the Environment II*, 311-319.

Alexander, M. (1999). Biodegradation and bioremediation. *Academic Press*.

Backer, K.H.; Herson, D.S. (1994). *Bioremediation*. New York: McGraw-Hill.

Bartha, M. R. (1981) Problems associated with the use of azide as an inhibitor of microbial activity in soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 41(3), 833-836.

Bertrand, A.R. (1965). Rate of water intake in the field. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. *American Society of Agronomy*, 1, 197-209.

Bennett G.F. (1987). "Air Quality Aspects of Hazardous Waste Landfills", *Journal of Hazardous Waste and Materials*, vol. 4, issue 2, pp 119.

Bohn, H.L., Mcneal, B.L., O'connor, G.A. (1979). *Soil Chemistry*. New York, *John Wiley & Sons*.

Brener, C.P., Jackson, M.C. (1970). Mineralogical analysis of clays in soils developed from basalts in Australia. *Israel Journal Chemistry*, 8, 481-500.

Carberry, J. B., Wik, J. (2001). Comparison of ex situ and in situ bioremediation of unsaturated soils contaminated by petroleum. *Journal of environment and science health*. 36(8):1491-503.

Cooper D.C., Keely D., Reinhart D. R., Rash F. and Seligman D. (1992). "Landfill Gas Emissions", Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Gainesville, FL.

Díaz, E. (2004). Bacterial degradation of aromatic pollutants: a paradigm of metabolic versatility. *International Microbiology*, 7, 173-180.

EMBRAPA. (1997). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solos (in Portuguese)*. 2nd ed. Rio de Janeiro: Embrapa CNPS, 212.

Ernst, M., Rodecker, J., Luvaga, E., Alexander, T., Kliebenstein, J., Miranowski, J. (1990). Viability of methane production by anaerobic digestion on Iowa swine farms. Ames, Iowa State University.

Gogoi, B.K., Dutta, N.N., Goswami, P., Krishna Mohen, T.R. (2002). A Case Study of Petroleumhydrocarbon Contaminated Soil at a Crude Oil Site, *Advances in Environmental Research*, 7(4), 767-782.

Iranzo, M., Sainz-Padro, I., Boluda, R., Sanchez, J., Mormeneo, S. (2001). The Use of Microorganisms in Environmental Engineering, *Annals of Microbiology*, 51, 135-143.

Jacques, R., Seminoti, J. (2006). Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. São Gabriel: UNIPAMPA.

Liebeg, E. W., Cutright, T. J. (1999). The investigation of enhanced bioremediation through the addition of macro and micro nutrients in a PAH contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 44, 55-64.

Milić, J. S., Beškoski, V. P. , Ilić, M. V. , Ali, S. A. M., Gojgić-Cvijović, G. Đ., Vrvic, M. M. (2009) Bioremediation of soil heavily contaminated with crude oil and its products: composition of the microbial consortium. *J. Serb. Chem. Soc.* 74 (4) 455–460.

Nester, E.W., Anderson, D.G., Roberts Jr., C.E., Pearsall, N.N., Nester, M.T.. (2001). *Microbiology: A Human Perspective*. 3 rd ed. New York: McGraw-Hill.

Palmieri, F., Santos, H.G., Gomes, I.A., Lumberras, J.F., Aglio, M.L.D. (2003). The Brazilian soil classification system. In: Eswaran, H.; Rice, T.; Ahrens, R.; Stewart, B.A. *Soil classification: a global desk reference*. Boca Raton: Crc Press, 127-146.

Perfumo, A., Ibrahim M., Roger, M., Luigi V. (2007). Thermally Enhanced Approaches for Bioremediation of Hydrocarbon-Contaminated Soils. *Chemosphere*, 66, 179-184.

Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M. (2007). *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge University Press: United Kingdom,

Pohland, F.G. and S.R. Harper, (1985), "Critical Review and Summary of Leachate and Gas Production from Landfills", Georgia Institute of Technology, U.S. EPA Cooperative Agreement CR809997, SGEGIT-84-104, Atlanta, GA.

Sarkar, D., Ferguson, M., Data, R., Birnbaum, S. (2005) Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. *Environmental Pollution*, 136, 187-195.

Shannon, M.J.R., Unterman, R. (1993) Evaluation Bioremediation: Distinguishing Fact from Fiction, *Annual Review of Microbiology*, 47, 715-738.

Skipper, H. D., Weterman, D. T. (1973) Comparative effects of propylene oxide, sodium azide and autoclaving in selected soil properties. *Soil Biol. Biochemistry*. Vol 5. Pag 409-414.

Spínola, A. L. S.; Júnior, A. Ph. (2011). Contaminated Sites and Public Policies in Sao Paulo State, Brazil, Environmental Management in Practice, Dr. Elzbieta Broniewicz (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/21748. Available from: <http://www.intechopen.com/books/environmental-management-in-practice/contaminated-sites-and-public-policies-in-sao-paulo-state-brazil>

U.S.EPA, 1996. A citizen's guide to bioremediation. EPA 542-F-96-007, 1-4.

Solomons, T.W.G., Fruhle, C.B. (1996). Organic Chemistry , 6th Ed. John Wilwy & Sons, INC.

Trevors, J. T. (1996) Sterilization and inhibition of microbial activity in soil. *Journal of microbiological methods*, 26(1-2), 53-59.

Van Deuren, J., Lloyd, T., Chhetry, S., Raycham, L., Peck, J. (2002) Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, *Federal Remediation Technologies Roundtable*.

Walworth, J., Andrew P., Ian S., John R. , Susan F., Paul H. (2005). Fine Tuning Soil Nitrogen to Maximize Petroleum Bioremediation. *ARCSACC* , 251-257.

Wang, X. D., Zhou, S. M., Wang, A. L. (2005). Biodegradation of imazapyr in typical soils in Zhejiang Province, China. *Journal of Environmental Science* 17 (4) 593-597

Zou S. C., Lee S. C., Chan C. Y., Ho K. F., Wang X. M., and Chan L. Y., (2003) "Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China". *Chemosphere*, vol. 51, pp 1015-22.

**APÊNDICE C** - Emissão de compostos orgânicos voláteis e gases do efeito estufa oriundos da biorremediação de solos contaminados com diesel

**EMIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E GASES DO EFEITO ESTUFA ORIUNDOS DA BIORREMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM DIESEL<sup>(1)</sup>**

Marcio Gonçalves Franco<sup>(2)</sup>, Sérgio Machado Corrêa<sup>(3)</sup>, Marcia Marques Gomes<sup>(4)</sup> & Daniel Vidal Perez<sup>(5)</sup>

**RESUMO**

O objetivo deste estudo foi caracterizar os três gases de efeito estufa e padrões de emissão de compostos orgânicos voláteis durante a biorremediação de solos contaminados com óleo diesel. As amostras de solo contaminado com 0,5, 2,0 e 4,0% (w / w) de óleo diesel foram mantidos em dois reatores de vidro por cerca de 90 dias sob condições aeróbicas e os tratamentos experimentais foram: processo abiótico, a atenuação natural e bioestímulo. Os gases emitidos foram coletados com cartuchos de carvão e com seringas de gás. As análises químicas incluíram gás espectrometria de cromatografia de massa com múltiplos detectores. Os resultados indicaram concentrações de CO<sub>2</sub> elevadas, baixos níveis de CH<sub>4</sub> e alta de compostos COV.

**Termos de indexação:** emissões, atmosfera, biorremediação, GEE, COV.

---

<sup>(1)</sup> Recebido para publicação em xx/xx/2013 e aprovado em xx/xx/2013.

<sup>(2)</sup> Acadêmico do Doutorado em Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. E-mail: marciogoncalvesfranco@gmail.com

<sup>(3)</sup> Professor Associado do Departamento de Química e Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rodovia Presidente Dutra, km 298, 27537-000, Resende (RJ). E-mail: sergiomc@uerj.br

<sup>(4)</sup> Professora Associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, sala 5024E, Maracanã, 20559-900, Rio de Janeiro (RJ). E-mail: marciam@uerj.br

<sup>(5)</sup> Pesquisador da EMPRAPA Solos, Rua Jardim Botânico 1024, Jardim Botânico, 22460-000, Rio de Janeiro (RJ). E-mail: daniel@cnps.embrapa.br

**SUMMARY: EMISSION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND GREENHOUSE GASES FROM BIOREMEDIATION OF SOIL CONTAMINATED WITH DIESEL**

*The objective of this study was to characterize three greenhouse gases and volatile organic compounds emission patterns during the bioremediation of soils contaminated with diesel oil. Soil samples contaminated with 0.5, 2.0 and 4.0 % (w/w) diesel oil were kept in 2 L glass reactors for about 90 days under aerobic conditions: abiotic process, natural attenuation and biostimulation. The gases emitted were collected with coconut shell charcoal cartridges and with gas syringes. The chemical analyses included gas chromatography-mass spectrophotometry with multiple detectors. The results indicated high concentrations of CO<sub>2</sub>, low of CH<sub>4</sub> and high levels of VOC compounds.*

*Index terms: emissions, atmosphere, bioremediation, GHG, VOC.*

## INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental do ar, solo e água tem aumentado ao longo dos anos e a principal causa deste problema é a industrialização dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. A contaminação pode ocorrer pela dispersão de poluentes sólidos, líquidos e gasosos na superfície e nos poros dos solos. Os efeitos negativos destes processos são o resultado do rápido desenvolvimento industrial que nossa sociedade experimenta desde a segunda metade do século XX e ainda mais aceleradamente no século XXI.

No Brasil, cidades como São Paulo (que apresenta 4572 áreas contaminadas segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB) e Rio de Janeiro (que apresenta 160 áreas contaminadas segundo o Instituto Estadual do Ambiente – INEA), tem sofrido com a qualidade do solo e das águas em função da poluição ambiental.

A atual composição da matriz energética brasileira ainda possui uma contribuição relevante de combustíveis fósseis. Os números do Ministério de Minas e Energia (EPE, 2012) indicam que 54% da energia consumida é proveniente de combustíveis fósseis (petróleo e derivados, carvão e gás natural). Essa parcela deve aumentar com o gradativo incremento da exploração da camada do pré-sal e há uma preocupação crescente com eventos futuros de derrames e de contaminação no território nacional. Dentre esses riscos, destacam-se aqueles

relativamente menos investigados, relacionados às emissões atmosféricas oriundas dos processos, tais como SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos (Mariano, 2005 e Tegmpri, 2010).

Embora haja um grande número de estudos de biorremediação, principalmente em escala de laboratório e piloto, os processos são via de regra monitorados através do decaimento dos contaminantes na matriz ambiental solo, sedimentos ou água (Ausma et al., 2002; Sarkar et al., 2005; Martinez-Soria et al., 2009). Pouco se sabe a respeito das emissões atmosféricas, sejam de compostos volatilizados do poluente original ou gerados durante o tratamento. Adicionalmente, toda a degradação dos contaminantes é comumente creditada aos microrganismos, ignorando-se assim, a real relevância de processos abióticos, tais como volatilização, entre outros (Ward et al., 2003 e Fairey & Loehr, 2003).

Com a preocupação crescente acerca dos problemas causados por compostos orgânicos voláteis (COV) e gases do efeito estufa (GEE), estudos sobre o assunto começaram a ser realizados (Chagas-Spinelli, 2012; Lebkowsla et al., 2011; Dias et al., 2012; Agamuthu et al., 2013 e Taccari et al., 2012). De acordo com a literatura muitos COV são emitidos durante diferentes atividades antropogênicas relacionadas aos resíduos sólidos, tais como disposição final em lixões ou em aterros sanitários (Zou et al., 2003) e armazenamento para posterior incineração e recuperação energética (Nammari et al., 2007a e 2007b). Estes estudos quantificaram os COV e encontraram valores alarmantes de emissões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Nakagawa e Andréa (2006) relataram a característica metanogênica em processos anaeróbios de biorremediação. Entretanto, pouco tem sido relatado sobre a contribuição de emissões nos processos aeróbios de biorremediação, particularmente de COV e GEE, salvo nos estudos de poucos autores, tais como Loehr et al. (2001), Fairey & Loehr (2003), Ausma et al. (2002) e Martinez-Soria et al. (2009).

A presente investigação teve como foco o monitoramento e quantificação das emissões de COV e GEE liberados durante a biorremediação aeróbica de solo contaminado com diesel comercial em biorreatores de bancada. Os objetivos específicos foram (i) avaliar a conversão de hidrocarbonetos da faixa C10 a C25 em hidrocarbonetos de menor peso molecular e sua volatilização; (ii) avaliar as emissões de GEE (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>) e; (iii) determinar os teores residuais no solo após três tipos de tratamento: processo abiótico, atenuação natural e bioestímulo.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

**Solo utilizado e procedimento amostral:** O solo utilizado no estudo foi coletado na região do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), durante a sua construção, localizado na Rodovia Estadual RJ 116, km 5 no Município de Itaboraí, Estado do Rio de Janeiro, Brasil (22°44'40" S e 42°51'34" O). O solo foi caracterizado de acordo com a metodologia utilizada pela EMBRAPA (2006), Sara (1994) e Carter e Gregorich (2008). Todas as amostras foram coletadas no mesmo dia e nas mesmas condições amostrais, antes de serem homogêneas, peneiradas, secas e armazenadas em bolsas de polietileno. O solo foi caracterizado nos laboratórios da Embrapa Solos no Rio de Janeiro.

**Desenho experimental:** Três tratamentos distintos e três níveis de contaminação cada um foram planejados para avaliar o desempenho dos micro-organismos no processo de biorremediação, a saber:

Processos abióticos (PA): para avaliar as emissões decorrentes de processos físicos e químicos, sem a intervenção dos micro-organismos do solo, o pH do solo foi ajustado a aproximadamente 7,0, como descrito na literatura (Sarkar et al., 2005) e em seguida o solo foi submetido a uma solução 5% em peso de azida sódica por 1 h, sendo em seguida autoclavado por 2 h. A água utilizada para correção da umidade também foi autoclavada previamente.

Atenuação natural (AN): Para avaliar a contribuição dos processos abióticos e bióticos sem interferência externa, o solo foi mantido sem adição de produtos químicos ou esterilização.

Bioestímulo (BI): Para estimular a atividade da microbiota autóctone, o pH do solo foi ajustado para 7,0, como descrito na literatura (Sarkar et al., 2005) e nenhuma esterilização foi efetuada. O fósforo foi adicionado na forma de fosfato de sódio e o nitrogênio, sob a forma de ureia, de acordo com a recomendação da literatura (Ausma et al., 2002) que sugerem uma proporção de C:P:N igual a 100:5:1. O solo apresentava concentração de carbono orgânico de 8,4 g kg<sup>-1</sup> e desta forma foram adicionados 0,42 g kg<sup>-1</sup> de fósforo e 0,084 g kg<sup>-1</sup> de nitrogênio.

**Contaminante:** Óleo diesel comercial com 5% de biodiesel (diesel-B5) foi escolhido pelo potencial existente em relação à derramamentos, tendo em vista ser esta uma composição utilizada em território brasileiro, segundo resolução 4 da ANP de 2/02/2010 (ANP, 2010)

**Reatores:** Formato cilíndrico em vidro borossilicato com capacidade total de 2,0 L foram aerados pela parte inferior através de uma bomba de ar (KNF UNMP 850 KNDF), com uma vazão de 400 mL min<sup>-1</sup> cada. O ar, antes de entrar em cada reator, era borbulhado em água bidestilada, trocada diariamente. A vazão foi monitorada por meio de um rotâmetro Dwyer MMA-20. A aeração foi intermitente, sendo ligada por 1,0 h a cada 3,0 h.

**Unidades experimentais:** Um total de três tratamentos (processos abióticos, atenuação natural e bioestímulo) e três concentrações de contaminante (0,5 %, 2,0 % e 4,0 %) conduzidos em duplicata totalizaram 18 unidades experimentais. Todos os reatores foram mantidos no mesmo ambiente refrigerado a 25°C e na ausência de luz. A coleta dos COV foi realizada por cartuchos de carvão ativo (Supelco 20228) de leito duplo (400/200 mg) que foram trocados a cada 30 dias durante 90 dias de experimento. A coleta das amostras de GEE foi realizada a cada 30 dias por meio de uma seringa de 10 mL e imediatamente analisadas. Os cartuchos de carvão ativo eram trocados a cada 30 dias. A extração foi realizada colocando-se cada leito do cartucho em frasco de 2 mL, seguido da adição de 1000 µL de diclorometano grau ACS (Sigma-Aldrich) a 0°C para prevenir a volatilização, uma vez que o processo de dessorção é exotérmico. Em seguida os frascos foram colocados em banho de ultrassom por 10 min antes da análise cromatográfica. Os GEE foram amostrados diretamente em seringas de polipropileno de 10 mL com um filtro de MCE de 0,10 µm e analisados diretamente a cada 30 dias. Após 90 dias de tratamento, o solo do interior de cada reator foi homogeneizado e uma porção de 10 g sofreu uma extração Soxhlet usando-se 250 mL de ciclohexano grau HPLC (Tedia) com 20 ciclos de extração.

**Análises Químicas:** As análises de COV e dos hidrocarbonetos remanescentes no solo foram realizadas por cromatografia de fase gasosa com detecção por espectrometria de massas, com um equipamento Varian 450GC 220MS, nas seguintes condições operacionais: injetor automático CombiPAL a 300°C; 1,0 µL sem divisão de amostra; fase móvel Hélio 5,0 a 1,0 mL min<sup>-1</sup>; coluna VF 5MS de 30 m, 0,25 µm e 0,25 mm; temperatura da coluna iniciando em 40°C por 4 min seguido de aquecimento de 10° C min<sup>-1</sup> até 300° C estabilizado por 10 min. O espectrômetro de massas, modelo armadilha de íons, foi operado em modo SCAN de 45 a 360 m/z com a temperatura a 250°C, linha de transferência a 280°C e manifold a 40°C. A quantificação dos hidrocarbonetos remanescentes no solo foi realizada com uma mistura padrão Chemservice TPH-6JM (Diesel Range Organics Mixture #2). A padronização externa foi realizada em triplicata com 5 níveis de calibração entre 0,5 a 10,0 mg L<sup>-1</sup> para cada componente entre C10 a C25 com critério de aceitação um coeficiente de correlação quadrático (R<sup>2</sup>) mínimo de 0,98. Para a análise dos COV foi empregada uma mistura padrão de pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano e dodecano com concentrações entre 0,5 a 5,0 mg L<sup>-1</sup>, também em triplicata com R<sup>2</sup> melhor que 0,98. A temperatura de injeção foi de 120°C e foi empregada a mesma coluna cromatográfica usada

na análise de C10 a C25, o mesmo volume de injeção, a mesma fase móvel e temperaturas do espectrômetro de massas, que operou entre 45 e 200 m/z. Para GEE as análises químicas foram também realizadas por cromatografia de fase gasosa, mas empregando-se múltiplos detectores. Foi empregado um equipamento Agilent 7890A e o CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram medidos com um detector de ionização de chama (DIC), o N<sub>2</sub>O foi medido com um detector de captura de elétrons (DCE) e o CO<sub>2</sub> em altos níveis medidos pelo detector de condutividade térmica (DCE). O arranjo cromatográfico foi desenvolvido usando-se dois canais com colunas empacotadas de 1/8" (HayeSep Q80/100). O primeiro canal utiliza duas válvulas para o DCT e DIC, em série para medir CO<sub>2</sub> usando-se um metanador para converter CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, que será medido no DIC. O outro canal utiliza duas válvulas para medir N<sub>2</sub>O no DCE. Duas pré-colunas são usadas para reter os compostos pesados e direcionar o oxigênio e água para a purga. A amostra é carregada em um loop de 1,0 mL mantido a 60°C, assim como as colunas cromatográficas. As válvulas a 100°C e o DIC foi operado a 250°C, o DCE a 350°C e o DCT a 200°C. Hélio 5.0 foi usado a 21 mL min<sup>-1</sup> em todas as colunas. A calibração foi executada usando-se 5 padrões de calibração gasosos (Linde Gas) com concentrações variando entre 351 a 551 μmol mol<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub>, 1,510 a 2,010 μmol mol<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub> e 0,250 a 0,350 μmol mol<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>O. Os coeficientes de correlação quadráticos para curvas de calibração de injeções em triplicatas apresentaram valores maiores que 0,99 para CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e maiores que 0,98 para N<sub>2</sub>O.

**Tratamento estatístico dos dados:** O pacote estatístico SAS e SAEG foi usado para realizar teste de Tukey (comparação de médias). Uma análise fatorial randomizada foi realizada com os seguintes fatores selecionados: (i) a estratégia reparação (AP, NA e BI) e (ii) a concentração de B5 diesel no solo (de 0,5, 2,0 e 4,0%). O tempo desde o início até a amostragem de emissões (os 30, dias 60 e 90) foi analisada separadamente e de forma independente dos outros dois fatores (estratégia de recuperação e concentração de contaminantes) para avaliar como as emissões mudaram com o tempo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Caracterização do solo:** O solo obtido na área do COMPERJ tinha a textura arenosa, com 120 g kg<sup>-1</sup> de argila e 798 g kg<sup>-1</sup> de areia. Foi caracterizado como Tipo Cambisol pelo desenvolvimento incipiente de horizonte B, representado pela camada de superfície de 0 a 20 cm. A análise elementar deste solo indicou baixa concentração de carbono orgânico (8,4 g kg<sup>-1</sup>

<sup>1)</sup> e a relação C/N foi consistente com a matéria orgânica de solo bem umidificado (10). O pH ácido (5,3), baixa saturação (8%), alta saturação de alumínio (58%) e baixo conteúdo de fósforo são consistentes com as condições de solo tropical. Neste contexto, a alta concentração de alumínio encontrada na amostra ( $0,7 \text{ cmolc kg}^{-1}$ ) pode facilitar a biodegradação aeróbia, pois este metal pode atuar como íon aceptor de elétrons. Em relação à extração dos outros metais pela solução de Mehlich ( $\text{HCl } 0,05 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ), os níveis de Fe, Mn, Zn, e Cu estavam dentro da faixa encontrada no Estado do Rio de Janeiro (EMBRAPA, 2002). Os níveis de Cr, Cd e Pb também foram os normais para os níveis encontrados nos solos no Rio de Janeiro (EMBRAPA, 2002). Co e Ni encontrados estavam abaixo do limite de detecção da técnica (ICP-AES). Foi feita análise microbiológica do solo e o processo de bioestimulação para reatores BI e esterilização para reatores PA foram satisfatórios.

**Temperatura:** As temperaturas alcançadas pelo solo durante o tratamento apresentou variação desprezível. A maior temperatura observada foi no reator BI (bioestímulo), ao final do experimento, porém não superior a  $52^\circ\text{C}$ . Nos outros reatores, a temperatura não ultrapassou  $32^\circ\text{C}$  para os reatores AN e  $24^\circ\text{C}$  para os reatores PA (em temperatura ambiente controlada em  $25^\circ\text{C}$ ).

**CH<sub>4</sub>:** As emissões de CH<sub>4</sub>: processos abióticos não gerou qualquer diferença das emissões de CH<sub>4</sub> associadas à crescente concentração de contaminantes (0,5, 2,0 ou 4,0%) no solo após 30, 60 ou 90 dias (Quadro 1). No entanto, dentro de cada processo de tratamento biológico (AN ou BI), as emissões de CH<sub>4</sub> aumentam com o aumento da concentração B5 diesel no solo depois de 60 e 90 dias (mas não depois de 30 dias, quando há diferença de emissões foi associado ao nível de contaminação no solo). Quando os processos foram comparados uns com os outros (PA, AN e BI, os níveis de emissão de CO<sub>2</sub> aumentaram com o aumento da atividade microbiológica (PA < AN < BI) e tal tendência foi observada para todos os tempos de amostragem (30, 60 e 90 dias).

**CO<sub>2</sub>:** Dentro de cada processo de tratamento (PA, AN ou BI), as emissões de CO<sub>2</sub> aumentaram com o aumento da concentração de B5 no diesel (0,4, 2,0 ou 4,0%) contaminante em todos os intervalos de amostragem (30, 60 e 90 dias) (Quadro 2). Os três tratamentos experimentais resultaram em diferentes níveis de emissões de CO<sub>2</sub>, que foram positivamente associadas ao aumento da atividade microbiológica (AP < NA < BI), e esse padrão foi mantido em todos os intervalos de amostragem de tempo (30, 60 e 90 dias).

**N<sub>2</sub>O:** A azida de sódio (NaN<sub>3</sub>) adicionada ao solo com o fim de esterilizar para a avaliação do processo abiótico, aumentou as emissões de N<sub>2</sub>O provenientes de PA quando comparado ao NA e reatores BI após 30 dias em todas as concentrações de contaminante (Quadro 3). Esta fonte de emissões de N<sub>2</sub>O mascarou, em certa medida, as diferenças entre processos bióticos e abióticos de 30 dias a partir do início do tratamento. No entanto, após 60 e 90 dias, as emissões provenientes de AN e BI foram significativamente mais elevadas do que do PA, o que pode ser interpretado como o resultado da extinção da emissão, devido à decomposição de azida de sódio. O efeito da concentração de contaminantes do solo em relação às emissões de N<sub>2</sub>O (que estava ausente no reator PA) não foi claramente demonstrado pelos processos bióticos (NA e BI).

Quadro 1 - Teste de Tukey (5%), aplicado às emissões de CH<sub>4</sub>.

Emissão de CH <sub>4</sub> (x10 <sup>-2</sup> µg kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Contaminação de Diesel B5 (%)		
	30 dias		
Tratamentos Experimentais	0,5%	2,0%	4,0%
Processos Abióticos (PA)	2,41 A a	1,82 B b	2,22 B a
Natural Atenuação Natural (AN)	2,37 A a	2,37 A a	2,52 A a
Bioestimulação (BI)	2,53 A a	2,56 A a	2,58 A a
60 dias			
Processos Abióticos (PA)	2,07 C a	2,08 C a	2,09 C a
Natural Atenuação Natural (AN)	2,65 B b	2,75 B b	2,91 B a
Bioestimulação (BI)	2,84 A b	2,92 A b	3,08 A a
90 dias			
Processos Abióticos (PA)	2,42 C a	2,43 C a	2,44 C a
Natural Atenuação Natural (AN)	3,08 B b	3,18 B b	3,37 B a
Bioestimulação (BI)	3,29 A c	3,59 A b	3,99 A a

*Letras minúsculas comparam o nível de contaminação diesel; Maiúsculas comparam os processos de correção pelo teste de Tukey a nível de 5%. Médias com a mesma letra não diferem entre si.*

**COV:** As emissões de COV indicam aumento das emissões dos compostos mais pesados (hidrocarbonetos C10, C11 e C12). O tempo de exposição dos contaminantes aos diversos tratamentos proporcionou a formação de COV ao longo do tempo. Aos 90 dias (independentemente do tratamento experimental), as emissões dos compostos mais pesados foram aproximadamente 320 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto que aos 30 dias estas mesmas emissões foram

260 mg kg<sup>-1</sup>. Para os compostos mais leves, houve aumento segundo mesmo perfil dos compostos mais pesados, porém as concentrações observadas foram menores, o que mostra que o sistema de degradação do contaminante diesel B5 foi mais eficiente na formação de COV mais pesados.

Analisando-se o tipo de experimento, observa-se que os tratamentos aos 30 dias apresentaram o seguinte perfil: experimentos AN apresentaram maiores emissões que os experimentos PA. Por último, os experimentos BI que apresentaram maiores resultados para os reatores BI\_0,5. Comparando-se as concentrações de contaminante de cada experimento, os reatores BI e os PA apresentaram as maiores emissões em função dos maiores níveis de contaminantes, porém os reatores AN apresentam valores onde o experimento AN\_2,0% apresentou maior emissão do que os com 0,5 e 4,0% de contaminação.

As baixas emissões de COV nos tratamentos BI podem ser justificadas por aumento na concentração de contaminantes residuais no solo, ao final do tratamento, fato confirmado pelo aumento da concentração de hidrocarbonetos remanescentes no solo, nestes tratamentos experimentais (principalmente nos tratamentos contaminados com 0,5% de diesel B5, pois a menor). Segundo Díaz (2004) a degradação ocorre preferencialmente nos hidrocarbonetos de cadeia curta e linear e de forma menos intensa em cadeias ramificadas e aromáticas. Isto se dá pela condição branda de ação dos microrganismos em sistemas aeróbios de tratamento. Logo, ocorreriam reações de formação de compostos de cadeias menores que as cadeias de hidrocarbonetos presentes no diesel, porém compostos mais pesados e conseqüentemente, menores emissões de VOC. Os mesmos perfis podem ser observados nas emissões amostradas em 60 e 90 dias de tratamento, porém com o aumento de todas as emissões supra mencionadas.

Quadro 2 - Teste de Tukey (5%), aplicado às emissões de CO<sub>2</sub>

Emissão de CO <sub>2</sub> ( µg kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Contaminação de Diesel B5 (%)		
	30 dias		
Tratamentos Experimentais	0,5%	2,0%	4,0%
Processos Abióticos (PA)	1,40 B a	1,50 B a	1,50 C a
Natural Atenuação Natural (AN)	1,60 B b	1,60 B ab	1,70 B ab
Bioestimulação (BI)	1,70 A c	1,90 A b	2,30 A a
	60 dias		

Processos Abióticos (PA)	1,40 C b	1,50 C b	1,50 C a
Natural Atenuação Natural (AN)	1,60 B b	1,60 B b	1,70 B a
Bioestimulação (BI)	1,70 A c	1,90 A b	2,30 A a
90 dias			
Processos Abióticos (PA)	1,50 C c	1,60 C b	1,70 C a
Natural Atenuação Natural (AN)	1,70 B b	1,80 B b	2,00 B a
Bioestimulação (BI)	1,90 A c	2,10 A b	2,50 A a

*Letras minúsculas comparam o nível de contaminação diesel; Maiúsculas comparam os processos de correção pelo teste de Tukey a nível de 5%. Médias com a mesma letra não diferem entre si.*

As emissões de gases foram analisadas para cada tempo de amostragem (independentemente da concentração de contaminantes no solo ou o tratamento aplicado, NA, BI), com exceção de N<sub>2</sub>O em 30 dias (cujas emissões de reatores PA foram claramente afetados pela azida de sódio aplicada em o solo), todas as emissões (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O e COV) aumentaram com o tempo. Estes resultados só sugerem fortemente que a cinética de biodegradação ainda estava enfrentando uma curva ascendente durante os primeiros 90 dias de tratamento, provavelmente devido à aceleração dos processos de mineralização, como resultado do aumento da clivagem de cadeias de carbono mais longas em cadeias menores. A fim de determinar o ponto de viragem no tempo a partir do qual, as cinéticas de biodegradação iria abrandar, períodos de tratamento mais longos devem ser testados.

Quadro 3 - Teste de Tukey (5%), aplicado às emissões de N<sub>2</sub>O

Emissão de N <sub>2</sub> O (x10 <sup>-2</sup> µg kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Contaminação de Diesel B5 (%)		
	30 dias		
Tratamentos Experimentais	0,5%	2,0%	4,0%
Processos Abióticos (PA)	2,00 A a	2,10 A a	1,90 A b
Natural Atenuação Natural (AN)	1,00 B b	1,20 B ab	1,10 C ab
Bioestimulação (BI)	1,00 B c	1,20 B b	1,30 B a
60 dias			
Processos Abióticos (PA)	1,21 B a	1,18 B a	1,20 C a
Natural Atenuação Natural (AN)	1,31 A b	1,43 A a	1,42 A a
Bioestimulação (BI)	1,33 A b	1,44 A a	1,35 B b
90 dias			
Processos Abióticos (PA)	1,30 B a	1,26 C a	1,30 B a

Natural Atenuação Natural (AN)	1,36 AB b	1,43 B ab	1,48 A a
Bioestimulação (BI)	1,43 A b	1,54 A a	1,45 A b

*Letras minúsculas comparam o nível de contaminação diesel; Maiúsculas comparam os processos de correção pelo teste de Tukey a nível de 5%. Médias com a mesma letra não diferem entre si.*

**Hidrocarbonetos remanescentes no solo tratado:** a Figura 1 apresenta a concentração de vários hidrocarbonetos que anteriormente não estavam presentes no solo. Após 90 dias de tratamento aeróbio, em função da atividade microbiana (sobretudo nos reatores BI), é possível observar o aparecimento de compostos de massa molecular intermediária aos anteriores presentes. Estes compostos foram observados em todos os reatores, porém nos reatores BI (maior atividade microbiana), a concentração destes compostos é menor em função da formação de maiores quantidades de hidrocarbonetos líquidos.

Quadro 4 - Teste de Tukey (5%), aplicado às emissões de COV

Emissão de COV ( mg kg <sup>-1</sup> )	Contaminação de Diesel B5 (%)		
	30 dias		
Tratamentos Experimentais	0,5%	2,0%	4,0%
Processos Abióticos (PA)	0,16 C a	0,14 C b	0,13 C c
Natural Atenuação Natural (AN)	0,26 B a	0,26 B a	0,22 B b
Bioestimulação (BI)	0,29 A a	0,28 A a	0,24 A b
60 dias			
Processos Abióticos (PA)	0,21 C a	0,19 B b	0,17 C c
Natural Atenuação Natural (AN)	0,35 B a	0,35 A a	0,29 B b
Bioestimulação (BI)	0,38 A a	0,37 A a	0,32 A b
90 dias			
Processos Abióticos (PA)	0,29 C a	0,27 B b	0,24 C c
Natural Atenuação Natural (AN)	0,48 B a	0,48 A a	0,41 B b
Bioestimulação (BI)	0,52 A a	0,50 A b	0,44 A c

*Letras minúsculas comparam o nível de contaminação diesel; Maiúsculas comparam os processos de correção pelo teste de Tukey a nível de 5%. Médias com a mesma letra não diferem entre si.*

Para os demais reatores, como a formação destes hidrocarbonetos é menor, devido a atividade microbiana estar reduzida, os compostos de alta massa molecular podem ter se convertido em compostos de massa molecular menor. Em relação aos reatores BI contaminado com 0,5% de diesel, a tendência foi diferente quando comparado com os demais reatores BI. A Figura 1 apresenta grandes valores para este reator (sobretudo para os

compostos mais pesados dentre estes estudados, >C25). Há vários outros compostos presentes, tais como C14, C15, C16, C16 entre outros, porém os reatores BI apresentam menores concentrações de compostos que os demais tratamentos, fato que serve para indicar a atividade do tratamento BI em relação aos demais.

Quadro 5 – Comparação entre os resultados obtidos ao longo do processo aeróbio de tratamento.

Tempo	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	VOC
Dias	mg kg <sup>-1</sup>			
30	406,2 B	2,38 C	340,4 A	0,22 C
60	403,4 B	2,60 B	316,4 B	0,29 B
90	446,8 A	3,09 A	334,9 A	0,40 A

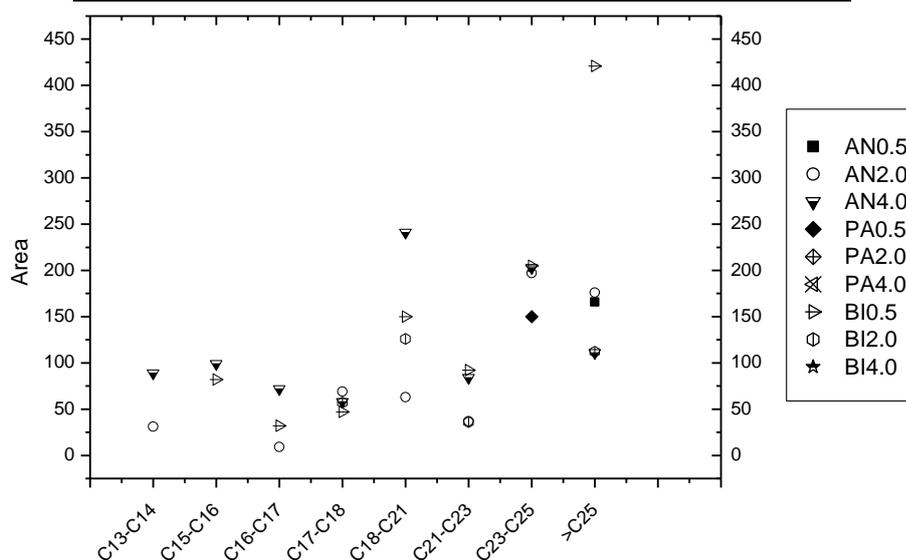


Figura 1. Hidrocarbonetos gerados após o processo de biorremediação.

## CONCLUSÕES

1. Este trabalho demonstrou que a emissão de COV e GEE pode ocorrer segundo condições aeróbicas (sobretudo em relação ao CH<sub>4</sub>).

2. Os processos metanogênicos em métodos anaeróbios de tratamento não podem ser utilizados para justificar a presença de metano nos gases emitidos pois, segundo a bibliografia consultada, estes processos não ocorrem em tratamentos aeróbios.

3. Em relação às emissões de N<sub>2</sub>O não houve variação quando comparado com processo anaeróbio, porém em relação às emissões de CO<sub>2</sub> houve leve aumento em função das quebras moleculares de compostos leves presentes e em função do CO<sub>2</sub> ser subproduto das reações de degradação de hidrocarbonetos pela ação de microrganismos aeróbios.

4. O tipo de tratamento não influencia na concentração total de COV, porém muda o perfil dos compostos presentes nos contaminantes: para reatores mais ativos, há predominância de COV mais leves, o que mostra a presença de reações de quebra.

5. Não há dúvida sobre a eficácia do processo de biorremediação, porém deve-se pesquisar com mais detalhes os gases emitidos e o detalhamento do perfil de cada emissão, pois a toxicidade destes compostos é variável e desta forma, variável a toxicidade da mistura de compostos emitida.

### **AGRADECIMENTOS**

À FAPERJ e ao CNPq pelo suporte financeiro para a execução das pesquisas. Aos funcionários da UERJ, José Luiz Rodrigues Claro e Sonia Lemos pelo auxílio na execução dos experimentos.

### **LITERATURA CITADA**

- AGAMUTHU, P.; TAN, Y.S. & FAUZIAH, S.H. Bioremediation of hydrocarbon contaminated soil using selected organic wastes. *Procedia Environ. Sci.*, 18:694-702, 2013.
- AUSMA, S.; EDWARDS, G.C.; FITZGERALD-HUBBLE, C.R.; HALFPENNE, L.M.; GILLESPIE, T.J. & MORTIMER, W.P. Volatile Hydrocarbon Emissions from a Diesel Fuel Contaminated Soil Bioremediation Facility. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 52:769-780, 2002.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo. Resolução 4 de 02/02/2010. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x)>. Acesso 8 jul. 2013.
- CARTER, M.R. & GREGORICH, E.G. Soil, sampling and methods of analysis. 2<sup>nd</sup> ed. Canadian society of soil science. CRC Press. Flórida, 2008, 1264p.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp>>.

- gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2012/ordem-alfabetica.pdf>. Acesso em 18 Jul. 2013.
- CHAGAS-SPINELLI, A.C.O.; KATO, M.T.; DE LIMA, E.S. & GAVAZZA, S. Bioremediation of a tropical clay soil contaminated with diesel oil. *J. Environ. Manag.*, 113:510-516, 2012.
- DIAS, R.L.; RUBERTO, L.; HERNÁNDEZ, E.; VÁZQUEZ, S.C.; LO BALBO, A.; DEL PANNO, M.T. & CORMACK, W.P.M. Bioremediation of aged diesel oil contaminated Antarctic soil: Evaluation of the “on site” biostimulation strategy using different nutrient sources. *Int. Biodet. & Biodeg.*, 75:96-10, 2012.
- DÍAZ, E. Bacterial degradation of aromatic pollutants: a paradigm of metabolic versatility. *Int. Microb.*, 7:173-180, 2004.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: EMBRAPA Solos. Mineralogia e Química de Algumas Unidades de Solos do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solos. 2 ed. Rio de Janeiro, 2006, 306p.
- EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2012: ano base 2011: resultados preliminares. Rio de Janeiro EPE: 2012. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados\\_Pre\\_BEN\\_2012.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2012.pdf)>. Acesso em 18 Jul. 2013.
- FAIREY, J. & LOEHR, R. Total and volatile polyaromatic hydrocarbon losses during slurry phase biotreatment. *Radioact. Waste Manag.*, 7:182-189, 2003.
- INEA. Instituto Estadual do Ambiente. Disponível em: <[http://urutau.proderj.rj.gov.br/inea\\_imagens/downloads/areas\\_contaminadas/Relatorio\\_AreasContaminadaseReabilitadas\\_1aEdicao.pdf](http://urutau.proderj.rj.gov.br/inea_imagens/downloads/areas_contaminadas/Relatorio_AreasContaminadaseReabilitadas_1aEdicao.pdf)>. Acesso em 18 Jul. 2013.
- LEBKOWSKA, M.; ZBOROWSKA, E.; KARWOWSKA, E, MIAŚKIEWICZ-PEŚKA, E.; MUSZYŃSKI, A.; TABERNACKA, A.; NAUMCZYK, J. & JĘCZALIK, M. Bioremediation of soil polluted with fuels by sequential multiple injection of native microorganisms: Field-scale processes in Poland. *Ecol. Eng.*, 37:1895-1900, 2011.
- LOEHR, R.C.; SMITH, J. & CORSI, R. VOC and SVOC emissions from slurry and solid phase bioremediation processes. *Radioact. Waste Manag.*, 5:211-224, 2001.

- MARIANO, J.B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2005, 228p.
- MARTINEZ-SORIA, V.; GABALDÓN, C.; PENY ROJA, J.M.; PALAU, J.; ÁLVAREZ-HORMS, J.J.; SEMPERE, F. & SORIANO, C. Performance of a Pilot-Scale Biotrickling Filter in Controlling the Volatile Organic Compound Emissions in a Furniture Manufacturing Facility. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 59:998-1006, 2009.
- NAKAGAWA, L. E. & ANDRÉA, M. M. Efeito de Alterações nas Características do Solo sobre a Degradação de Hexaclorobenzeno. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:575-582, 2006.
- NAMMARI, D.R., MARQUES, M.; THÖRNEBY, L.; HOGGLAND, W.; MATHIASSEN, L. & MÅRTENSSON, L. Emissions from baled municipal solid waste: I. Methodological approach for investigation of gaseous emissions. *Waste Manag. & Research*, 25:39-48, 2007a.
- NAMMARI, D.R., MARQUES, M.; THÖRNEBY, L.; HOGGLAND, W.; MATHIASSEN, L. & MÅRTENSSON, L. Emissions from baled municipal solid waste: II. Effects of different treatments and baling techniques on the emission of volatile organic compounds. *Waste Manag. & Research*, 25:109-118, 2007b.
- SARA, R. Guide to sampling air, water, soil and vegetation for chemical analysis. Environmental Hazardous Assessment Program. Environmental Protection Agency, California, 1994, 53p.
- SARKAR, D.; FERGUSON, M.; DATA, R. & BIRNBAUM, S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. *Environ. Poll.*, 136:187-195, 2005.
- TACCARI, M.; MILANOVIC, V.; COMITINI, F.; CASUCCI, C. & CIANI, M. Effects of biostimulation and bioaugmentation on diesel removal and bacterial community. *Int. Biodet. & Biodeg.*, 66:39-46, 2012.
- TEGMPRI. The ministry of Environment and Forests. Technical EIA guidance manual for petroleum refining industry. IL&FS Ecosmart Limited. Hyderabad, 2010.
- WARD, O.; SINGH, A. & VAN HAMME, J. Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 30:260-270, 2003.
- ZOU, S.C.; LEE S.C.; CHAN C.Y.; HO K.F.; WANG X.M. & CHAN L.Y. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. *Chemosphere*, 51:1015–1022, 2003.

**APÊNDICE D** - Emission of VOC and GHG by bioremediation of soil contaminated with diesel

Linnaeus ECO-TECH 2012

Kalmar, Sweden, November 26-28, 2012

## **EMISSION OF VOC AND GHG BY BIOREMEDIATION OF SOIL CONTAMINATED WITH DIESEL**

*Marcio G. Franco*<sup>1</sup>

*Sergio Machado Corrêa*<sup>1</sup>

*Marcia Marques*<sup>1,2</sup>

*Daniel Vidal Perez*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Rio de Janeiro State University-UERJ, Brazil*

<sup>2</sup>*School of Natural Sciences, Linnaeus University, Sweden*

<sup>3</sup>*EMPRAPA - National Centre for Soil Research, Brazil*

### **ABSTRACT**

Bioremediation processes have been credited for reducing high levels of organic contaminants from soils. However, during bioremediation of diesel contaminated soils, for instance, diesel is converted to volatile organic compounds (VOC) and greenhouse gases (GHG), which means that such remediation technique contributes to the greenhouse effect. The ongoing construction of a large petrochemical industrial region in Rio de Janeiro Metropolitan Area (COMPERJ) and the transportation of large volumes of oil byproducts (mainly diesel), have raised deep concerns regarding accidents that may result in soil and air contamination. When the problem comes, remediation techniques shall be applied. The objective of this study was to characterize the emission of GHG and VOC during bioremediation of soils contaminated with diesel oil in pilot scale. Soil samples contaminated with 0.5, 2.0 and 4.0 w/w% diesel oil were kept during 3 months in glass reactors (2 L internal volume) kept under anaerobic/anoxic conditions. The soil moisture was controlled at 80% of field capacity. Bioremediation processes were investigated with nutrient's adjustment (biostimulation), no adjustment (natural attenuation) and sterilized soil (abiotic process). The gases emitted from different reactors were collected in activated carbon cartridges and the GHG were collected in Tedlar bags. The chemical analyzes were performed using a gas chromatograph (Agilent 7690) with multi-detection using FID for CH<sub>4</sub>, ECD for N<sub>2</sub>O and TCD for CO<sub>2</sub>. VOC were analyzed using a mass spectrometry detector (Varian 450GC MS220). The results indicated that gaseous samples contained high concentrations of CO<sub>2</sub> but low concentrations of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O. The differences in composition of the gas emitted from the reactors regarding CO<sub>2</sub> were statistically not significant. Preliminarily, regarding VOC emissions, such as alkanes and alkenes (both branched), cycloalkanes, and aromatic substituted (such as ethyl benzene), the compounds with higher emissions were cycloalkanes and branched alkanes.

### **KEYWORDS**

Air emissions, Greenhouse effect, Soil bioremediation, VOC, GHG.

**APÊNDICE E - Emission of volatile organic compounds and greenhouse gases by anaerobic biorremediation of soil contaminated with diesel**

14<sup>th</sup> international waste management and landfill symposiums 2013

Fort Village – S. Marguerita di Pula, Italy , September 30-04, 2013

**EMISSION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND GREENHOUSE GASES BY ANAEROBIC BIORREMEDICATION OF SOIL CONTAMINATED WITH DIESEL**

M.G. FRANCO\*, M. MARQUES\*, D.V. PEREZ\*\*, S.M. CORRÊA\*

\* *State University of Rio de Janeiro, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 20550-900*

\*\**EMBRAPA, National Centre for Soil Research, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 22460-000*

Bioremediation processes have been credited for reducing high levels of organic contaminants from soils. However, during bioremediation of diesel-contaminated soils, volatilization of light molecules and conversion of heavy molecules to volatile organic compounds (VOC) and greenhouse gases (GHG) can occur. The ongoing construction of a large petrochemical complex in Rio de Janeiro Metropolitan Area (COMPERJ) and the transportation of large volumes of oil byproducts have raised deep concerns regarding accidents that may result in soil contamination and bioremediation is a possible technique to be applied.

The objective of this study was to characterize the emission of GHG and VOC during bioremediation of soils contaminated with diesel oil in laboratory scale. Soil samples contaminated with 0.5, 2.0 and 4.0 w/w% diesel oil with 5% of biodiesel (B5) were kept during 3 months in glass reactors (2 L internal volume) under anaerobic/anoxic conditions. The soil moisture was controlled at 80% of field capacity.

Bioremediation processes were investigated with nutrient's adjustment (biostimulation - BI), no adjustment (natural attenuation - NA) and sterilized soil (abiotic process - AB). The gases emitted from different reactors were collected with coconut shell charcoal cartridges (CSC) and the GHG were collected in Tedlar bags.

GHG were analysed by direct injection of 1 mL of sampled gas using an Agilent 7890 gas chromatograph using flame ionization detector for CH<sub>4</sub>, thermal conductivity detector for CO<sub>2</sub> and electron capture detector for

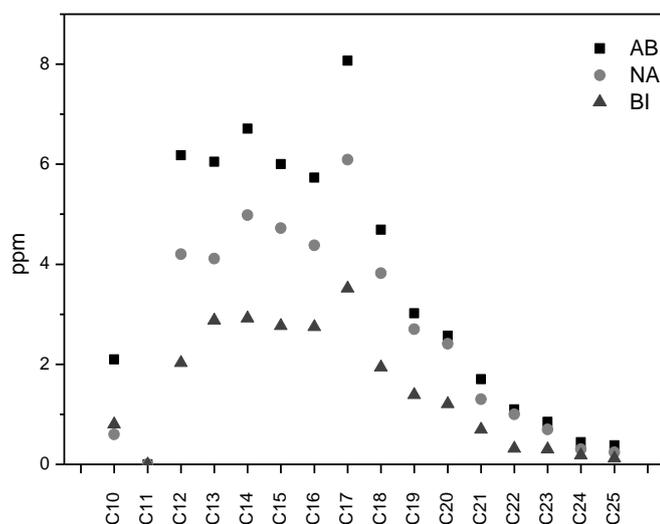
N<sub>2</sub>O. VOC sampled with CSC were extracted with 1 mL of dichloromethane in an ultrasonic bath for 10 minutes and analysed using a Varian 450GC gas chromatograph with an ion trap mass selective detector 220MS.

After 90 days of the experiments the soil of each reactor was homogenised and extract using Soxhlet technique. The analyses of the extracts were also done using the Varian 450GC 220MS.

Soil from COMPERJ site has a sandy loam texture, with 120 g kg<sup>-1</sup> of clay and 798 g kg<sup>-1</sup> of sand. The elemental analysis of this soil indicated a low content of organic carbon (8.4 g kg<sup>-1</sup>) and a C/N ratio consistent with a well humidified soil organic matter (10). The acid pH (5.3), the low base saturation (8%), the high aluminium saturation (58%) and the low content of phosphorus are consistent with a tropical soil condition. In this context, the high amount of aluminium found in the soil sample (0.7 cmolc kg<sup>-1</sup>) can facilitate the biodegradation, since this metal can act as electron acceptor. Regarding the extraction of other metals by Mehlich 1 solution (HCl 0.05 + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.0125 mol L<sup>-1</sup>), the levels of Fe, Mn, Zn and Cu were within the range found in Rio de Janeiro State. The levels of Cr, Cd and Pb are within the normal range in Brazil. Co and Ni were below the limit of detection of the technique (ICP-AES).

The results indicated that air samples contained high concentrations of CO<sub>2</sub> but low concentrations of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O. The differences in composition of the gas emitted from the reactors, regarding CO<sub>2</sub>, were statistically not significant. Preliminarily, regarding VOC emissions, such as alkanes and alkenes (both branched), cycloalkanes, and aromatic substituted (such as ethyl benzene), the compounds with higher emissions were cycloalkanes and branched alkanes.

Figure 1 shows some remaining n-alkanes concentrations extracted from soil at different reactors after 90 days of treatment (soil contaminated of 2% diesel B5). Although the relative abundance of each remaining compound is kept in all treatments, the soil that underwent biostimulation (reactors BI) showed consistently less remaining n-alkanes than the soil from natural attenuation reactor (NA) and abiotic process reactor (PA), suggesting that higher degradation occurred in BI and in a less extent in NA process.



*Figure 1 – N-alkanes extracted from soil initially contaminated with 2% (w/w) diesel B5 obtained from reactors PA, NA and BI after 90 days of experiment.*