

Giuliano N. Moretti, Engenheiro Químico (PUC-PR),
Mestre em Gestão Ambiental (Universidade Positivo).

Artigo de Revisão: Agosto/2007

Postos de abastecimento e passivos ambientais: técnicas para a remediação de águas contaminadas por BTEX

RESUMO

Os passivos ambientais oriundos de postos de abastecimento são um dos principais problemas de contaminação dos solos, águas superficiais e freáticos, comprometendo o equilíbrio ambiental e a saúde humana. Os principais compostos que geram a contaminação de solo e águas por postos de abastecimento, são os compostos derivados do petróleo, particularmente: o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos como BTEX. Por serem altamente tóxicos, estes compostos, quando detectados, devem ser eliminados do ambiente, para mitigar seus impactos ambientais, econômicos e epidemiológicos. Este artigo pretende revisar algumas técnicas de remediação de aquíferos contaminados por BTEX, bem como alguns mecanismos físicos, químicos e biológicos envolvidos nas tecnologias apresentadas.

INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação em relação aos impactos ambientais provenientes das atividades resultantes do sistema econômico-social contemporâneo, surge a grande necessidade de ações proativas para se mitigar potenciais desequilíbrios ao meio ambiente ou, no caso de impactos já identificados, ações corretivas para que as conseqüências da poluição sejam, na medida do possível, melhor controladas.

Um dos problemas evidentes são os passivos ambientais originários de postos de abastecimento de combustíveis, onde há uma significativa manipulação de derivados do petróleo e que, muitas vezes, por falta de informação, manutenção de equipamentos, recursos ou negligência operacional, não são tomadas as devidas precauções no desenvolvimento das atividades altamente prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana.

Vários estudos têm sido efetuados para a investigação dos impactos ambientais decorrentes da má gestão destas atividades ou de acidentes e, dentro do amplo universo de áreas degradadas, têm sido desenvolvidas técnicas de remediação de solos e águas contaminadas por compostos orgânicos do petróleo. Além do problema de contaminação do solo, portanto, existe a contaminação de corpos hídricos subterrâneos e superficiais, ocasionando perdas ecossistêmicas e, logicamente, para toda a coletividade.

Com este artigo, pretende-se revisar algumas técnicas de remediação dos corpos hídricos contaminados com as substâncias químicas benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), altamente tóxicas ao meio ambiente e aos seres humanos e que fazem parte da composição da maioria dos compostos derivados de petróleo, inclusive a gasolina.

PASSIVOS AMBIENTAIS ORIUNDOS DE ATIVIDADES DOS POSTOS DE ABASTECIMENTO

Os passivos ambientais são, a grosso modo, áreas que apresentam contaminações físico-químicas e/ou biológicas, incluindo solo, água e ar, além da fauna e flora, que colocam em risco não só o ecossistema local e regional, bem como a toda a coletividade que reside em suas proximidades.

SHIANETZ (1999) afirma que o problema dos passivos ambientais é uma característica típica das sociedades industriais modernas. Ele é o resultado de muitas décadas de produção industrial despreocupada e da eliminação dos seus produtos. No mundo inteiro as dimensões quantitativas e financeiras desse problema foram subestimadas (SHIANETZ, 1999).

Apesar da responsabilidade pelos danos ainda recair, na maioria dos casos, sobre as grandes e impactantes atividades industriais, os passivos ambien-

tais muitas vezes são causados pelo uso e ocupação inadequados do solo, pelas queimadas ou ocupações irregulares, lixões, estabelecimentos comerciais, urbanização caótica ou contaminação por atividades agrícolas.

É importante salientar que determinados problemas apresentam uma gravidade tão grande que a exata mensuração dos seus efeitos pode demorar até trinta anos após a ocorrência da contaminação, já que os resíduos tóxicos podem penetrar no solo e atingir o lençol freático da região, espalhando seus efeitos em profundidade e tamanho não-estimáveis (RIBEIRO & GRATÃO *apud* MOISA, 2005).

O passivo ambiental também pode ser definido como valor monetário, composto basicamente de três conjuntos de itens: o primeiro, composto das multas, dívidas, ações jurídicas (existentes ou possíveis), taxas e impostos pagos devido à inobservância de requisitos legais; o segundo, composto dos custos de implantação de procedimentos e tecnologias que possibilitem o atendimento às não-conformidades; o terceiro, dos dispêndios necessários à recuperação de área degradada e indenização à população afetada (MILARÉ, 2005).

O cidadão, em geral, não tem a mínima noção do que sejam os passivos ambientais químicos e o grande perigo que representam. Milhares de residências foram construídas sobre resíduos perigosos que continuam ativos, emitindo vapores, gases e contaminando o lençol freático (FISCHER, 2006).

Ainda sob a perspectiva de FISCHER (2006), é importante que o magistrado também tenha conhecimento do que representam os passivos químicos enterrados no solo brasileiro e, de acordo com levantamentos preliminares, são milhares de áreas contaminadas que sequer começaram a ser catalogadas, não existindo propostas para a remediação (FISCHER, 2006).

Postos de Abastecimento

Uma das atividades de alto potencial de contaminação ambiental são aquelas desenvolvidas pelos postos de abastecimento de combustível, nos quais diversas substâncias ambientalmente tóxicas se fazem inevitavelmente presentes.

Segundo MINDRISZ (2006), a grande quantidade de postos de serviços com tanques de armaze-

namento subterrâneo de combustíveis (TAS) com possibilidade de vazamento faz dessa atividade uma das principais fontes de poluição das águas subterrâneas nos perímetros urbanos. A ocorrência de vazamentos em sistemas de armazenamento subterrâneo e combustível (SASC) tem sido objeto de crescente preocupação, em função dos riscos associados a esses eventos, tanto para a segurança e proteção da saúde da população, como para o meio ambiente. Além dos riscos de explosão e incêndio, esses vazamentos podem acarretar sérios impactos ambientais devido a contaminação do solo e água subterrânea, comprometendo a qualidade dos mananciais e de seu uso para o abastecimento público (MINDRISZ, 2006).

MOISA (2005) reafirma que os postos de serviço estão inseridos num quadro em que se contrastam as questões econômicas com as ambientais. São organizações comerciais que visam o aumento dos lucros, através da revenda de combustíveis automotivos e da prestação de serviços, além da redução de custos, através da minimização de perdas. No entanto, estes estabelecimentos também são potenciais geradores de passivos ambientais devido a possíveis deficiências de infra-estrutura, manutenção e desgaste nas instalações de tanques subterrâneos e equipamentos, causando a contaminação do solo e de águas subterrâneas devido ao vazamento de combustíveis (RIBEIRO & GRATÃO *apud* MOISA, 2005).

SILVA *et al* (2002) corroboram ao declararem que entre as principais fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas estão os vazamentos em dutos e tanques de armazenamentos subterrâneos de combustível, atividades de mineração e uso de defensivos agrícolas (ALABURDA & NISHIHARA *apud* SILVA *et al*, 2002).

Quando ocorre o vazamento, o custo de uma recuperação ambiental, tomando-se como referência dados da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), é da ordem de R\$ 250 mil para a extração do combustível e o tratamento do solo na área de um posto de gasolina e nas suas áreas circunvizinhas, porém se houver contaminação da água subterrânea, a remediação oscila entre R\$ 200 mil e R\$ 2 milhões por posto. Por isso, ações de prevenção e de gerenciamento devem ser adotadas, diagnosticando o problema antes que ele aconteça (MINDRISZ, 2006).

Contaminação de águas subterrâneas por compostos derivados do petróleo

A água subterrânea tem se tornado uma fonte alternativa de abastecimento de água para o consumo humano. Isto é devido tanto à escassez quanto à poluição das águas superficiais, tornando os custos de tratamento, em níveis de potabilidade, cada vez mais elevados. Em geral, as águas subterrâneas são potáveis e dispensam tratamento prévio, pois os processos de filtração e depuração do subsolo promovem a purificação da água durante a sua percolação no meio, tornando-se uma fonte potencial de água de boa qualidade e baixo custo, podendo sua exploração ser realizada em áreas rurais e urbanas (OLIVEIRA & LOUREIRO *apud* SILVA *et al*, 2002).

A escassez e a poluição dos recursos hídricos, entretanto, têm conseqüências sociais, econômicas e ambientais, uma vez que:

- Comprometem o equilíbrio dos ecossistemas, dificultando a conservação da flora e da fauna e a diluição de efluentes;
- Provocam doenças por causa da má qualidade ou pela falta de água em quantidade suficiente para as necessidades mínimas;
- Impedem o desenvolvimento socioeconômico, ao prejudicarem as atividades de recreação e pesca e as propostas paisagísticas; o desenvolvimento industrial, ao dificultar a geração de energia elétrica, refrigeração de máquinas, produção de alimentos, navegação e turismo; e o desenvolvimento da agricultura, ao dificultar a produção de cereais, frutas e hortaliças (PHILLIPI JR. & MARTINS, 2005).

Substâncias nocivas são substâncias perigosas quando elas apresentam uma ou várias características físico-químicas ou tóxicas ao organismo humano ou meio ambiente, como por exemplo: substâncias mutagênicas, cancerígenas, infecciosas etc (SHIANETZ, 1999).

Como efeitos sobre a saúde humana, a título ilustrativo, os furanos, dioxinas e PCBs altamente clorados são armazenados no tecido adiposo, não sendo excretados nem metabolizados rapidamente (BAIRD, 2002). Estas substâncias são altamente perigosas aos seres humanos e ao meio ambiente natural, pois são bioacumuladas nas cadeias tróficas, provocando o

desequilíbrio ecossistêmico, com conseqüências muitas vezes imprevisíveis.

No caso de derivados de petróleo, os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, que são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração da gasolina. Estes hidrocarbonetos monoaromáticos, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (*orto*-, *meta*-; *para*-), denominados "BTEX", são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$). O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX. Trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica (podendo causar leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue), se ingerida, mesmo em baixas concentrações durante períodos não muito longos de tempo. Uma exposição aguda (altas concentrações em curtos períodos) por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (MENDES; OLIVEIRA & LOUREIRO *apud* SILVA *et al*, 2002).

A inalação de tolueno ou xilenos pode induzir distúrbios no modo de falar, na visão, audição, no controle dos músculos e outros, além de sugerirem a associação entre benzeno e xilenos e o surgimento de tumores cerebrais (TIBURTIUS *et al*, 2004).

Estudos sobre os efeitos tóxicos das marés negras sobre a fauna marinha, fizeram menção aos efeitos danosos do benzeno, tolueno e xilenos não só ao organismo humano, como também a outros seres vivos. As doses tóxicas são de 10 a 90 ppm para o benzeno e 4 a 5 ppm para o naftaleno. Estes poluentes influenciam sistemas endócrinos e enzimáticos, além de que hidrocarbonetos ingeridos por organismos marinhos passam através da parede intestinal e se tornam parte da reserva lipídica. Quando dissolvidos no tecido adiposo, os hidrocarbonetos são preservados, porque estão protegidos do ataque microbiano, podendo ser transferidos da presa para o predador e, eventualmente, ao homem (DAMAS *apud* TIBURTIUS, 2004).

Quando hidrocarbonetos aromáticos são incorporados pela flora e fauna, ligam-se às moléculas protéicas e ao tecido gorduroso, sendo transferidos através da cadeia alimentar sem alterações da estrutura. Muitos seres expõem-se à contaminação por

hidrocarbonetos derivados do petróleo por ingestão de cadáveres, ou de outros animais ou plantas que tenham acumulado hidrocarbonetos no seu organismo, em quantidades insuficientes para causar lesão. Isto traz sérias implicações para a pesca e a saúde pública (DAMAS *apud* TIBURTIUS, 2004).

VANZELLA *et al* (s.d.) estudaram os efeitos da exposição aguda ao óleo diesel em peixes curimbas (*Prochilodus lineatus*) e os resultados da pesquisa indicaram que a ocorrência de um derrame de óleo diesel na natureza deve acarretar, a curto prazo, efeitos mutagênicos e genotóxicos nas células sanguíneas dos referidos peixes neotropicais (VANZELLA *et al*, s.d).

Compostos BTEX são os indicadores específicos usados para se caracterizar a contaminação de áreas por gasolina para a série C6 e C8, por serem o grupo de compostos constituintes deste produto mais solúveis em água (BAIRD, 2002).

Identificação e Avaliação de Passivos

A remediação de áreas contaminadas se dá por processos que executam a remoção de contaminantes que caracterizam os passivos ambientais, tanto do solo como da água. Deve-se, portanto, efetuar um completo estudo hidrogeológico do local, além dos possíveis contaminantes a serem removidos, para então escolher-se a técnica ou processo mais adequado a ser utilizado para a remoção.

De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, órgão ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2007), as etapas básicas a serem executadas para a identificação dos passivos ambientais, em estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC), são:

1 - Coleta de dados básicos do local através de entrevistas com responsáveis pelas áreas, vizinhos, funcionários atuais ou antigos, pessoas suficientemente informadas sobre a área, para o levantamento de informações como: histórico das construções da área, melhorias, demolições e reformas; histórico da operação com combustíveis na área; operações atuais com combustíveis; sistemas de drenagem existentes na área (pluvial e esgoto); características e situação (em uso ou desativado) dos tanques e das linhas de combustíveis; dentre outras;

2 - Reconhecimento da área para trabalho seguro, envolvendo a revisão das informações obtidas nas entrevistas, verificação da localização dos equipamentos subterrâneos, comparando com as plantas obtidas, elaboração de croquis com correções ou suplementações, inspeção do local e realização de medições de concentração de vapores e dos índices de explosividade, entre outras;

3 - Definição dos pontos de sondagem e do número de amostras a serem coletadas do solo e da água para verificação;

4 - Coleta de amostras e realizações de análises químicas e

5 - Emissão de relatório para a Agência Ambiental (CETESB, 2007).

O objetivo desta investigação é caracterizar a presença de hidrocarbonetos constituintes de combustíveis automotivos e de lubrificantes no subsolo, possibilitando concluir a respeito da existência ou não de contaminação na área objeto de avaliação (CETESB, 2007).

Em caso de confirmação de área contaminada, parte-se então para a fase de sua recuperação, adotando-se técnicas de remediação de solo e água que devem respeitar os parâmetros máximos de contaminação definidos nos diplomas legais e normativos. Nesta fase, o processo de tomada de decisão deve se basear na viabilidade técnica e econômica da tecnologia de remediação a ser adotada.

Como cada ramo da indústria utiliza substâncias nocivas específicas da sua atividade, este dado pode ser aproveitado na identificação do respectivo sítio contaminado. Por exemplo, os ramos do refino do petróleo, da fabricação de explosivos e materiais bélicos, da produção de inseticidas ou de corantes apresentam características inteiramente distintas (SHIANETZ, 1999). Assim, direciona-se o estudo para cada caso particular, baseado no histórico de manipulação ou utilização de determinados compostos.

No caso de passivos oriundos de postos de abastecimento, como já mencionado anteriormente, a identificação de substâncias derivadas do petróleo, tais como os BTEX e hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) seriam, em princípio, suficientes para a caracterização dos impactos ambientais, já que se constata uma forte relação entre a concentração desses compostos com a extensão desses impactos.

FUNDAMENTOS DA BIODEGRADAÇÃO DE HIDRO-CARBONETOS

Segundo SHIANETZ (1999), a degradação microbiana de substâncias orgânicas pode ser subdividida em:

- Conversão da energia liberada na redução de substâncias orgânicas em adenosinotri-fosfato (ATP) como “sistema transmissor e armazenador universal de energia”;
- Formação de ácidos orgânicos com ATP de carbono. Os ácidos são formados em ciclo permanente e retirados ao mesmo tempo para a síntese de módulos celulares, enzimas ou substâncias de armazenamento que forem necessárias (ciclo do citrato);
- Eliminação de produtos de metabolismos e de substâncias residuais sintetizadas para fins de desintoxicação (SHIANETZ, 1999).

Uma degradação em níveis ótimos exigem condições ótimas do meio (SHIANETZ, 1999).

Quase todos os hidrocarbonetos de petróleo são biodegradáveis sob condições aeróbicas. Para a biodegradação dos hidrocarbonetos é essencial uma reação redox, em que o hidrocarboneto é oxidado (doador de elétron) e um aceptor de elétron é reduzido. O oxigênio é um co-substrato que pode iniciar o mecanismo de biodegradação e, depois de iniciado o metabolismo, pode também funcionar como aceptor de elétron para a geração de energia. Porém, a maior limitação da biodegradação aeróbica na subsuperfície é a baixa solubilidade do oxigênio em água. Em altas concentrações de hidrocarboneto, a biodegradação aeróbica pode não ser suficiente para degradá-los completamente. Quando o oxigênio é esgotado e o nitrato está presente, os microorganismos anaeróbicos facultativos utilizarão o nitrato como aceptor final de elétron em substituição ao oxigênio (BORDEN *apud* SILVA, 2002).

Existem diferentes compostos que podem agir como aceptores de elétron, entre eles o oxigênio (O_2), o nitrato (NO_3^-), os óxidos de Fe(III), o sulfato (SO_4^{2-}), entre outros. Bactérias aeróbicas usam oxigênio molecular como aceptor de elétron e bactérias anaeróbicas usam outros compostos, tais como nitrato (NO_3^-),

óxidos de Fe(III), sulfato (SO_4^{2-}) como aceptor de elétron. O oxigênio é o aceptor preferencial, pois os microorganismos ganham mais energia nas reações aeróbicas. Dentre os aceptores de elétron das reações anaeróbicas, o nitrato é um dos íons mais encontrados em águas naturais, ocorrendo geralmente em baixos teores nas águas superficiais, mas podendo atingir altas concentrações em águas subterrâneas (BORDEN *apud* SILVA, 2002).

Quando ocorre um derramamento de gasolina, composto pouco solúvel em água contendo mais de uma centena de componentes, inicialmente ela estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa (NAPL). Em contato com a água, os compostos BTEX se dissolverão parcialmente, sendo os primeiros contaminantes a atingir o lençol freático (SILVA, 2002).

Experiências têm demonstrado que diferentes formulações na gasolina podem afetar o destino e transporte dos BTEX. O uso do etanol como ingrediente na formulação da gasolina tem aumentado mundialmente, com o intuito de minimizar a poluição atmosférica oriunda da combustão (CORSEUIL *apud* TIBURTIUS *et al*, 2004).

Os BTEX são miscíveis nos álcoois primários (metanol e etanol) que, por sua vez, são altamente solúveis em água. Quando a mistura gasolina-etanol entra em contato com a água, o etanol passa para a fase aquosa aumentando a solubilidade dos BTEX nesta fase. Este processo é denominado de cossolvência, definida como a capacidade de um determinado solvente em aumentar a solubilidade de um soluto em outro solvente (SILVA, 2002).

TIBURTIUS (2004) cita a investigação por CORSEUIL da biodegradação de BTEX em sistemas aeróbios e anaeróbios, em relação à presença de etanol na gasolina. Os estudos demonstraram que em condições aeróbicas o etanol retarda a biodegradação de BTEX, devido à utilização preferencial de etanol pelos microorganismos (TIBURTIUS, 2004).

Os três aspectos principais que podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em sistemas subsuperficiais em presença de etanol são (FERNANDES & CORSEUIL; SANTOS *et al apud* CORSEUIL & MARINS, 1997):

- a possibilidade do aumento da solubilidade dos BTEX em água;
- a possibilidade do aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água subterrânea;
- a possibilidade de que a presença do etanol possa dificultar a biodegradação de BTEX aumentando a persistência destes compostos na água subterrânea (CORSEUIL & MARINS, 1997). Desta forma, a presença de etanol em derramamentos de gasolina pode aumentar o tempo que os processos naturais de atenuação levam para eliminar os contaminantes presentes na água subterrânea (MORENO & CORSEUIL, 2001).

Após uma contaminação de lençol freático, a pluma irá se deslocar e será atenuada por diluição, dispersão, adsorção, volatilização e biodegradação, que é o único destes mecanismos que transforma os contaminantes em compostos inócuos à saúde. A biodegradação dos compostos BTEX pode ser representada por uma reação química onde os hidrocarbonetos, em presença de um aceptor de elétrons, nutrientes e microorganismos são transformados em água, dióxido de carbono e mais microorganismos.

A mineralização de tolueno e xileno também pode ocorrer em condições metanogênica/fermentativas (CHAPELLE *apud* CORSEUIL & MARINS, 1997).

TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS PARA COMPOSTOS BTEX

Remediação Natural ou Intemperismo

A avaliação da intemperização de hidrocarbonetos de petróleo presentes em fontes de contaminação é de grande importância para a avaliação de risco de áreas impactadas e na tomada de decisão sobre a adoção de medidas de remediação.

Os hidrocarbonetos do petróleo podem estar sujeitos a um conjunto de processos naturais combinados (dissolução, biodegradação, volatilização) que reduzem a persistência, a mobilidade e a massa dos contaminantes no meio ambiente (SCHNEIDER *et al*, 2005).

Evidências de campo sugerem que muitos dos hidrocarbonetos monoaromáticos originários dos vazamentos se biodegradam naturalmente antes dos contaminantes alcançarem um receptor de água potável, indicando que pode estar ocorrendo uma atenuação natural.

O conceito de biorremediação intrínseca (atenuação natural) é o fenômeno que envolve o uso de microorganismos endógenos que possuem a capacidade de degradar compostos perigosos, tais como os BTEX, dentro de aquíferos, transformando-os em dióxido de carbono e água (SILVA, 2002).

Este tipo de remediação vem recentemente ganhando aceitação, principalmente em locais contaminados por derramamentos de derivados de petróleo, como o que acontece em postos de gasolina. É uma estratégia de gerenciamento que se baseia em mecanismos naturais de atenuação para remediar contaminantes dissolvidos na água (CORSEUIL & MARINS, 1997).

Para MALAMUD *et al* (2005) este método denomina-se Atenuação Natural Monitorada (ANM) e é uma tecnologia que utiliza os processos naturais que, sob condições favoráveis, agem sem intervenção humana, degradando, diminuindo e limitando o movimento dos contaminantes em ambientes subsuperficiais (MALAMUD *et al*, 2005).

Dependendo das condições hidrogeológicas do local contaminado, a taxa da reação de biodegradação será mais rápida ou mais lenta. Uma vez que a biodegradação é o principal mecanismo de transformação dos hidrocarbonetos de petróleo, a determinação da taxa de transformação é de grande importância para se prever até onde a pluma irá se deslocar. Quando a taxa de biodegradação for igual ou maior que a taxa de deslocamento dos contaminantes a pluma deixará de se deslocar e diminuirá de tamanho. Neste caso, se a fonte receptora não for atingida, não há necessidade de implantação de tecnologias ativas de remediação, e a remediação natural seria a opção mais econômica de recuperação da área contaminada (CORSEUIL & MARINS, 1997).

Biorremediação com injeção de nitrato de águas subterrâneas

No Brasil, o etanol é o aditivo oxigenado mais utilizado há pelo menos 30 anos, podendo atingir uma porcentagem de até 25% v/v na gasolina comercial brasileira, além de ser combustível substituto para uma parcela dos veículos do país. Como mencionado anteriormente, o etanol pode ser degradado no ambiente de subsuperfície em condições aeróbias e anaeróbias muito mais rápido do que os constituintes da

gasolina. O rápido consumo de etanol na subsuperfície provoca uma alta demanda de oxigênio e a uma elevada utilização dos receptores de elétrons disponíveis, que poderiam ser utilizados na biodegradação dos BTEX, aumentando assim a persistência destes compostos no ambiente (COSTA *et al*, 2006).

Foi investigada a utilização de nitrato para a estimulação de um consórcio de microorganismos endógenos na degradação de BTEX. O estudo constata que a adição deste nutriente efetivamente eleva a concentração de microorganismos, fato que facilita a biorremediação dos poluentes (VERMACE *apud* TIBURTIUS, 2004).

Uma vez que a biodegradação dos BTEX em ambientes de subsuperfície está integralmente relacionada a biodegradação do etanol, é necessário o desenvolvimento de metodologias de remediação que considerem as características específicas da gasolina comercial brasileira, isto é, a natureza da mistura gasolina/etanol em ambientes de subsuperfície. Muitas das tecnologias de remediação são baseadas na adição de oxigênio para facilitar a biodegradação. Entretanto, devido às dificuldades em se manter as condições aeróbias em um aquífero contaminado (baixa solubilidade do oxigênio, alta produção de biomassa, baixa porosidade do solo), tem crescido a utilização da injeção de receptores de elétrons alternativos para estimular a biodegradação anaeróbia dos contaminantes (HUTCHINS *apud* COSTA *et al*, 2006).

Processos anaeróbios, utilizando receptores de elétrons alternativos (nitrato, ferro, sulfato), têm sido considerados uma alternativa atrativa na biorremediação de locais contaminados com hidrocarbonetos de petróleo. A biorremediação anaeróbia pode ser considerada para a recuperação de locais com derrames de gasolina contendo etanol, especialmente nas proximidades da fonte de contaminação, que é uma zona invariavelmente anaeróbia. A biorremediação com injeção de nitrato como receptor de elétrons foi aplicada em estudos que visavam acelerar a biodegradação dos BTEX em condições anaeróbias (HUTCHINS *apud* COSTA *et al*, 2006). A desnitrificação é utilizada com sucesso no tratamento de aquíferos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. O nitrato (NO_3^-) pode atuar como receptor de elétrons, resultando na degradação anaeróbia dos compostos orgânicos via o processo de desnitrifica-

ção. A utilização de nitrato em remediação de locais impactados por derrame de combustível é uma alternativa mais favorável economicamente do que utilizar o oxigênio (HUTCHINS *apud* COSTA *et al*, 2006).

Fitorremediação

De acordo com MORENO & CORSEUIL (1999), uma vez que a biomassa vegetal representa 99% da biomassa viva do planeta Terra e um valor 100 vezes superior a biomassa de microorganismos, é natural que as plantas estejam envolvidas em numerosos processos que têm uma relação muito íntima com o destino dos resíduos químicos despejados no meio ambiente (NELESSEN e FLETCHER *apud* MORENO & CORSEUIL, 1999). Desta forma, investimentos em pesquisa e desenvolvimento de tecnologia nos últimos anos estenderam o potencial da comunidade vegetal para uma gama de poluentes introduzidos que variam desde nutrientes até metais pesados e compostos químicos orgânicos de origem antropogênica. Estes estudos têm demonstrado que, além de potencializar a biodegradação no solo, espécies de plantas aquáticas, herbáceas, arbustivas e arbóreas têm sido capazes de remover, bioacumular e também destoxificar as mais diferentes classes de compostos químicos (MORENO & CORSEUIL, 2001). Citando SCHNOOR, MORENO & CORSEUIL (2001) reiteram que o termo “fitorremediação” é utilizado para englobar todos os processos envolvidos na remediação de solos, sedimentos e sistemas de aquíferos contaminados por meio da seleção e utilização de espécies vegetais (MORENO & CORSEUIL, 2001).

Uma vez absorvidos pela raiz, os contaminantes podem ser degradados ou destoxificados nos tecidos aéreos da planta (fitotransformação) ou simplesmente volatilizados a partir das folhas para a atmosfera (fitovolatilização). Contaminantes que permanecem no solo podem, por outro lado, ser transformados cometabolicamente pela ação de enzimas ou por microorganismos (colônias de bactérias ou fungos micorrízicos) associados simbioticamente à raiz (fitoestimulação) (MORENO & CORSEUIL, 2001).

Os mesmos pesquisadores realizaram experimentos em laboratório de absorção direta, tanto do etanol, presente na gasolina, como do benzeno, um dos seus constituintes mais tóxicos. A planta utilizada

foi o “chorão” - Salix Babilônica - (MORENO & CORSEUIL, 1999).

Os resultados dos experimentos foram positivos, ainda que em escala laboratorial, uma vez que indicaram uma significativa remoção de etanol e benzeno a partir de aquíferos rasos contaminados por misturas de etanol e gasolina. Segundo os pesquisadores, a eficiência obtida para a absorção do etanol sugere que a fitorremediação pode facilmente superar os possíveis impactos negativos ocasionados por vazamentos de gasolina. Pelo processo de sorção radicular, a presença de raízes podem retardar o transporte de etanol e de outros constituintes solúveis da gasolina (MORENO & CORSEUIL, 1999).

Injeção de Ar (*Air Sparging* - AS) e Extração de Vapores do Solo (SVE)

ABDANUR & NOLASCO (2005) avaliaram a utilização *in situ* do sistema ativo de remediação de aquífero freático, contaminados com BTEX em uma refinaria de petróleo. Neste estudo, os pesquisadores utilizaram-se de duas tecnologias associadas: a Injeção de Ar (AS) e a Extração de Vapores do Solo (SVE).

O AS consiste em uma rede de poços que possuem a função de levar o ar atmosférico sob pressão (bombeado por meio de compressores) até a zona saturada do solo, em que se encontra a pluma de contaminação. Desta forma, o ar injetado promove a conversão dos compostos orgânicos voláteis sorvidos nas partículas do solo e/ou dissolvidos na água para a fase vapor (ABDANUR & NOLASCO, 2005).

São considerados como sistemas de extração de vapores do solo (SVE), os sistemas que envolvem a remoção induzida de compostos orgânicos voláteis (VOC) situados na zona vadosa do solo através da pressão negativa promovida em subsuperfície por bombas à vácuo (ABDANUR, 2005). Porém, a eficiência do SVE está associada à permeabilidade do solo e volatilidade dos compostos a serem removidos. Também devem ser considerados a profundidade do aquífero e os teores médios de umidade do solo (ABDANUR, 2005).

O sistema integrado pode consistir na injeção de ar atmosférico no solo e lençol freático (AS) e a extração de vapor do solo (SVE) para retirada dos compostos orgânicos volatilizados pela ação da inje-

ção forçada do ar atmosférico no solo (ABDANUR & NOLASCO, 2005).

ABDANUR & NOLASCO (2005) concluíram que as tecnologias associadas AS/SVE, contribuíram para a redução das concentrações dos compostos BTEX em 52,8% (Benzeno 30,3%) na água subterrânea. Segundo os pesquisadores esses valores de despoluição poderiam ter sido ampliados caso o experimento perdurasse por mais tempo.

Pump-and-treat (bombeamento e tratamento)

O processo consiste na extração de águas contaminadas do subsolo e tratamento de efluentes para satisfazer os critérios ambientais pré-estabelecidos. É um dos métodos mais comuns no tratamento de aquíferos contaminados. O tratamento da água bombeada para o processo pode ser realizado por diferentes processos como sistemas de *air stripping* (injeção de ar) para a remoção dos compostos voláteis, carvão ativado para constituintes dissolvidos e sistemas biológicos para poluentes biodegradáveis. A reinjeção de águas tratadas no subsolo, além de reduzir custos na disposição de efluentes, pode promover maiores taxas de lavagem do solo, diminuindo o tempo de remediação (TIBURTIUS; NOBRE *apud* MINDRISZ, 2006). Isto é executado até que a parcela de substância nociva solvatada tenha sido amplamente retirada (SHIANETZ, 1999).

Para SHIANETZ, este processo, além de objetivar a limpeza ou a eliminação das substâncias nocivas solúveis em água, também pode ser utilizado para a redução do nível do lençol freático para o impedimento de propagação dos contaminantes via água subterrânea.

CONCLUSÕES

Conforme CORSEUIL & MARINS (1997), uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos têm sido utilizados na remoção de hidrocarbonetos de petróleo puros e dissolvidos na água subterrânea. Além dos processos revistos acima, tecnologias como a recuperação de produto livre, bioventilação, extração com solventes, incineração, torres de aeração, adsorção em carvão ativado, biorreatores, entre outros, têm sido usados para remover contaminantes

orgânicos de águas subterrâneas e sistemas de solo subsuperficial. Estes processos podem ser implementados para tratar águas subterrâneas (CORSEUIL & MARINS, 1997). Além disso, podem ser utilizados de forma conjugada, para o aumento da eficiência de remoção dos contaminantes, tal como na tecnologia AS/SVE.

Inúmeras pesquisas, portanto, vêm sendo realizadas para o desenvolvimento de tecnologias de remediação de águas contaminadas por compostos de BTEX e outros poluentes. Na medida em que a problemática dos passivos ambientais se torna mais evidente e a legislação ambiental mais restritiva, a disponibilidade de soluções para a recuperação de áreas deve aumentar, oferecendo alternativas com melhores relações “custo X benefício” para a recuperação dos sítios contaminados.

As técnicas apresentadas envolvem processos biológicos, físicos e químicos e abrem cada vez mais espaço para o desenvolvimento de pesquisas nesta importante área da gestão ambiental. E, logicamente, não existem técnicas universais para a solução de todos os tipos de contaminação em quaisquer áreas de trabalho. A escolha pela tecnologia apropriada deve levar em conta as reais necessidades técnicas, ambientais, populacionais e socioeconômicas, primando sempre pelo cumprimento da legislação em vigor.

Premente se faz a disseminação da importância destes estudos para a readequação do equilíbrio ambiental de áreas degradadas, com vistas à melhoria da qualidade de vida da coletividade e ao restabelecimento, mesmo que parcial, dos ecossistemas afetados.

Mais importante que a remediação, todavia, é a efetiva aplicação do Princípio da Precaução; uma inalienável responsabilidade de todos. Nestes termos, maior atenção por parte da coletividade deve ser dada aos postos de combustíveis e atividades similares, sendo deles exigida proatividade no seu gerenciamento ambiental, incluindo treinamento de funcionários, conscientização ambiental e operacional.

Referências:

ABDANUR, Adriano. **Remediação de Solo e Água Subterrânea Contaminados por Hidrocarbonetos de Pe-**

tróleo: Estudo de Caso na Refinaria Duque de Caxias/RJ. UFPR: Curitiba, 2005.

ABDANUR, Adriano; NOLASCO, Marcelo Antunes. **Remediação de Água Subterrânea Contaminada com hidrocarbonetos em uma Refinaria de Óleo.** Curitiba: Rev. Acadêmica Ciência Agrárias e Ambientais, v.3, nº3, p. 47-53, 2005. Disponível em: <<http://www2.pucpr.br/reol/index.php/ACADEMICA?dd1=961&dd99=view>>. Acesso em: 2 de maio de 2007, 23:00.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental.** Porto Alegre: Bookman, 2ª Edição, 2002.

CETESB. **Procedimentos para o licenciamento.** [online]. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/documentos/S701.pdf>>. Acesso em: 1º de maio de 2007, 13:30.

CORSEUIL, Henry Xavier; MARINS, Marcus Dal Molin. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental v.2, nº 2, p. 50-54, 1997. Disponível em: <<http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/aprn004.pdf>>. Acesso em 27 de abril de 2007, 11:00.

COSTA, Ana Hilda Romero; CORSEUIL Henry Xavier; WEND, Marcos Felipe. **Biorremediação com Injeção de Nitrato de Águas Subterrâneas Contaminadas por Vazamento de Gasolina.** In: XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/apcn039.pdf>>. Acesso em 27 de abril de 2007, 11:05.

FISCHER, Gert R. **Como encontrar provas e evidências de crimes ambientais.** Joinville: Gert Roland Fischer, 2006.

MALAMUD, Erico de Souza Teixeira; AMORIM JÚNIOR, Carlos José; ROSÁRIO, Mário; CORSEUIL, Henry Xavier. **Avaliação da Atenuação Natural dos Contaminantes BTEX e ETANOL em um Derramamento Controlado de Gasolina Através do Balanço de Massa.** In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande, 2005. [online]. Disponível em: <

<http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/apcn034.pdf>. Acesso em: 29 de abril de 2007, 11:20.

MILARÉ, Édis. **Direito do Ambiente: Doutrina, Jurisprudência, Glossário**. São Paulo: Editora Revista dos Tribunais, 2005.

MINDRISZ, Ana Copat. **Avaliação da Contaminação da Água Subterrânea de Poços Tubulares, por Combustíveis Fósseis, no Município de Santo André, São Paulo: Uma Contribuição à Gestão Ambiental**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.

MOISA, Rubia Elaine. **Avaliação Qualitativa de Passivos Ambientais em Postos de Serviço Através do Método de Análise Hierárquica de Processo**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

MORENO, F. N., CORSEUIL, H. X. **Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina**. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, V.6, . 1-2, p. 62-68, 2001. Disponível em: <<http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/apcn020.pdf>>. Acesso em: 1º de maio, 7:30.

MORENO, F. N., CORSEUIL, H. X. **Uso do "Chorão" (Salix Babilônica) na Remediação de Águas Subterrâneas Contaminadas por Gasolina**. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitárias e Ambiental. Rio de Janeiro, 1999. Disponível em: <<http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/apcn016.pdf>>. Acesso em: 2 de maio de 2007, 00:35.

PHILIPPI JR., Arlindo; MARTINS, Getúlio. **Águas de Abastecimento**. In: PHILIPPI JR., Arlindo *et al.* **Saneamento, Saúde e Ambiente**. Barueri: Editora Manole, 2005. (Coleção Ambiental).

SHIANETZ, Bojan. **Passivos Ambientais**. Curitiba: SENAI, 1999.

SCHNEIDER, Márcio Roberto; SILVEIRA, Orlei Damásio; CORSEUIL, Henry Xavier. **Intemperismo da Gasolina com Etanol em Sistemas Subsuperficiais**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande, 2005. Disponível em: <<http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/apcn037.pdf>>. Acesso em: 28 de abril de 2007, 09:00.

SILVA, Rosimar L. B. *et al.* **Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil**. *Cad. Saúde Pública*. [online]. 2002, vol. 18, nº 6. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2002000600014&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 30 de abril de 2007, 10:30.

TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; PERALTA-ZAMORA, Patricio; LEAL, Elenise Sauer. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. *Química Nova*. [online]. São Paulo, vol. 27, nº 3, 2004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300014&lng=en&nrm=iso. Acesso em 30 de abril de 2007, 10:45.

VANZELLA, TP *et al.* **Efeitos da Exposição Aguda ao Óleo Diesel em *Prochilodus lineatus* (PISCES, *Prochilodontidae*)**. Londrina: UEL, s.d. [online]. Disponível em: <<http://web2.sbg.org.br/ResumosSelecionados/15005/resumoMU057.pdf>>. Acesso em 27 de abril 2007, 12:40.