



Remediação do Solo e da Água: Aspectos Gerais

Daniel V. Pérez⁽¹⁾ & Monica R.M.P. de Aguiar⁽²⁾

(1) Pesquisador Embrapa Solos, R.Jardim Botânico, 1024, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22460-000,
daniel@cnps.embrapa.br (palestrante)

(2) Professor IQ/UERJ, R. S. Francisco Xavier, 524, PHLC, s. 406, Rio de Janeiro, RJ, CEP 20550-013

RESUMO: Historicamente, o solo tem sido utilizado por gerações como receptor de substâncias resultantes da atividade humana. A partir da Revolução Industrial, a liberação descontrolada de poluentes para o ambiente e sua conseqüente acumulação no solo e nos aquíferos sofreu uma mudança drástica de forma e de intensidade, explicada pelo aumento do volume e dos tipos de resíduos gerados pelas atividades urbanas, industriais e agrícolas. Dentro deste contexto, o estudo das interações de diversos tipos de poluentes inorgânicos e orgânicos em solos, como forma de mitigar sua acumulação e possível impacto sobre a biota e as águas subterrâneas é fundamental.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos; metais pesados; HPA.

Introdução

Como resultado mundial da urbanização e da industrialização, inúmeros compostos orgânicos tóxicos têm sido encontrados ao longo de toda a superfície e subsuperfície terrestre. Este fato é resultante de práticas inadequadas de disposição de resíduos químicos, como por exemplo, vazamento acidental, ou não, durante seu manuseio, transporte ou armazenamento (Kong, et al., 1998).

A quantidade de resíduos industriais contaminados com esses poluentes, conhecidos como recalcitrantes (por não serem biodegradáveis) tem aumentado significativamente. Muitos dessas substâncias possuem um alto risco para a saúde humana, e por vezes, até mesmo aos próprios microrganismos que, eventualmente, poderiam vir a fazer a sua biodegradação. Dessa forma, um tratamento adequado para essas áreas alteradas torna-se necessário e de suma importância para a recuperação desses sistemas naturais.

Dessa forma, este trabalho versará sobre a atual situação sobre os valores de referências de solos nacionais para vários elementos e apresentar as tecnologias de remediação de solos contaminados com poluentes orgânicos.

Estado Da Arte

O que é um solo contaminado?

Se não há o conhecimento de qual é o nível considerado “natural” de um determinado elemento no solo, como saber se ele foi contaminado?

No Brasil, estudos com o objetivo específico de caracterizar os solos com respeito às concentrações dos vários elementos químicos (micronutrientes, tóxicos ou traço) foram pouco desenvolvidos, sendo que a maioria, no princípio, se concentrou no Estado de São Paulo (Valadares, 1975; Valadares & Catani, 1975; Furlani et al., 1977; Valadares & Camargo, 1983). Mais recentemente, alguns grupos brasileiros começaram a buscar valores de referência, sinônimo de background ou baseline, de solos nacionais para vários elementos. A Tabela 1 aponta alguns dos estudos já concluídos. Pérez et al. (1997) analisaram 30 amostras (horizonte A e B diagnóstico) de 15 perfis de solos brasileiros e para vários elementos (Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Zn, Mn, Fe, Cd, Sr, Zr, Ba, Rb, U, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Marques (2000), apesar de desenvolver uma tese de cunho pedogenético, também produziu dados inéditos sobre uma série de elementos traço em solos, no caso, de Minas Gerais. Contudo, foi a CETESB (2001), com base em metodologia holandesa, quem definiu valores de referência de qualidade de solo com base em amostragens específicas. A partir de 13 tipos diferentes e representativos de solos de São Paulo, foram coletadas 84 amostras compostas, representando as profundidades de 0-20 e 80-100 cm, e realizadas análises de Al, Sb, As, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Ag, Se, V, Zn. Fadigas et al. (2002), analisando um conjunto de 256 amostras de solos brasileiros, separadas em sete grupamentos com base em similaridade de outras propriedades dos solos, determinaram valores de referência para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. A



Mineropar realizou extenso trabalho, no entanto, só avaliou o horizonte B. Além disso, de conhecimento dos autores, existem projetos de determinação de valores de referência em andamento, em Minas Gerais, Rio Grande do Norte e Pernambuco.

Tabela 1. Trabalhos de determinação de elementos químicos em solos brasileiros.

Autor	Nº Amostras	Região	Digestão	Elementos
Pérez et al. (1997)	30	15 Estados	Água regia	31
Marques (2000)	96	GO, DF, MG	WD-XRF	19
CETESB (2001)	84	SP	HNO ₃ (EPA)	18
Ferreira et al. (2001)	± 52	PE, SP, BA	Variado	Cu
Ferreira et al. (2001)	± 250	PE, SP, BA	Variado	Zn
Fadigas (2002)	195	Brasil	Água regia	Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd Pb
Campos et al. (2003)	19	11 Estados	HNO ₃ (EPA)	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
Mineropar (2005)	307	PR	XRF (?)	Vários

A base de dados nacional, como se viu, é pequena e concentrada, para certos elementos. Além disso, as metodologias de coleta, preparo e extração de solos são, normalmente, diferentes e não correlacionáveis. No entanto, há formas de planejar o trabalho de coleta de amostras de forma a se obter funções matemáticas que, por meio de correlação com outras propriedades do solo (“Pedotransfer”), permitam prever os dados em regiões não amostradas. Fadigas et al. (2002), por exemplo, propuseram um modelo para obtenção dos teores “naturais” de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos a partir dos teores de silte, argila, Mn, Fe e CTC. Assim mesmo, a especialização dos dados, que já entraria no campo do mapeamento digital (McBratney et al., 2003), seria muito importante, fato que, usualmente, não é observado na maioria dos trabalhos citados. Isso seria de grande valia para facilitar a validação dos “pedotransfers” e reorientar novas amostragens.

Com respeito aos métodos analíticos, extrações e análises consideradas “Totais” produzem poucas informações úteis, já que os efeitos ecotoxicológicos de um elemento químico, assim como o seu comportamento ambiental (transporte, reatividade, mobilidade, etc.), dependem totalmente da sua forma química, de sua especiação (Allen, 1993; Tack & Verloo, 1995; Hani, 1996; Quevauviller, 1998; Kot & Namiesnik, 2000; Abreu et al. 2001). Métodos considerados “Pseudo-Totais” permitem determinar a influência antropogênica e, por isso, podem ser usados no monitoramento ambiental (Alloway, 1995; Walter & Cuevas, 1999; Scancar et al., 2000). Contudo, se não for eleita uma só metodologia analítica, voltar-se-á a questão da consolidação do banco de dados, já que a maioria das metodologias não possui capacidade de extração similar (Mattiazo et al., 2001). Neste contexto, vale à pena consultar a página da agência ambiental européia (Europa, 2008) para analisar um exemplo recente da evolução internacional de discussões pertinentes à unificação de políticas de proteção do solo e da água, o que passa pela normatização dos protocolos de coleta e análise. No caso brasileiro, o CONAMA (2008) está prestes a colocar para consulta pública uma resolução que versa sobre áreas contaminadas em que são minimamente definidos os critérios de amostragem, porém, claramente definidos os métodos de extração e determinação de dezenas de elementos químicos considerados tóxicos ou potencialmente tóxicos, no solo e em águas subterrâneas. Além disso, a ABNT disponibilizou, recentemente, os requisitos exigíveis para a execução de sondagem de reconhecimento de solos e rochas para fins de qualidade ambiental - ABNT NBR 15492 - e mantém um grupo especial de “Avaliação da Qualidade do Solo e Água para Levantamento de Passivo Ambiental e Análise de Risco à Saúde Humana” - ABNT/CEE-00:001.68 (ABNT, 2008)

Com respeito aos poluentes orgânicos, há o pré-entendimento que, naturalmente, eles não são de ocorrência na natureza, sendo, por isso, considerados xenobióticos. Desta forma, seria, em tese, desnecessário falar na sua determinação para fins de valores de referência. Entretanto, existem vários trabalhos que indicam, no mínimo, a possibilidade de ocorrência natural de uma série de hidrocarbonetos, dos quais se destacam o estireno, fenol e pentaclorofenol (Baars et al., 2001), o reteno e tetrahidrocriseno (Bouloubassi and Saliot, 2003). Budzinski et al. (1997) identificaram a distribuição de uma série de HPAs, em sedimentos do rio Amazonas, derivados de triterpenos de origem vegetal. Gomes e Azevedo (2003) também comentam sobre a existência e determinação de HPAs biogênicos em Campos (RJ). Krauss et al. (2005) indicam a ocorrência de naftaleno, fenantreno e perileno em plantas, termiteiros e solos, do entorno de Manaus (AM), em concentrações elevadas e que dão suporte a hipótese de origem biológica desses HPAs. Por fim, Melo Jr. (2008), em projeto na Bacia Potiguar (RN), tem encontrado em amostras de solo, em condições naturais, os seguintes compostos: benzeno (monoaromático), naftaleno (HPA) e



benzo(a)pireno (HPA) além de outros menos perigosos. Vale ressaltar que nem todas as substâncias, anteriormente citadas, fazem parte de listas de controle ambiental. No entanto, em função da evolução dos estudos de toxicologia humana e, notadamente, ecotoxicologia, tais considerações, principalmente em condições tropicais, carentes de maiores estudos a respeito do assunto, deverão ser consideradas.

Remediação

Segundo a CETESB (2008), a remediação consiste na implementação de medidas que resultem no saneamento da área/material contaminado e/ou na contenção e isolamento dos contaminantes. Desta forma, a remediação de solos contaminados pode ser feita por vários processos agrupados basicamente em duas grandes classes: os processos convencionais e os não convencionais (EPA, 2001). Os processos convencionais ou tradicionais de tratamento de solo contaminado envolvem tecnologias já estabelecidas e bastante conhecidas, como por exemplo, a incineração e a disposição do solo contaminado em aterros ou em “containers” (Higarashi, 1999). No entanto, a necessidade de restaurar locais contaminados evitando riscos adicionais ao ambiente, que os métodos convencionais traziam, despertou nas duas últimas décadas, um maior desenvolvimento de tecnologias para remediação, buscando melhorar as relações custo-eficiência e risco-benefício, como por exemplo, a biorremediação e os processos oxidativos (Nadim, et al., 1999; Freire et al, 2000; Rivas, 2006).

Os tratamentos tecnológicos podem ser classificados de muitos modos diferentes. Em termos de locais onde os tratamentos são feitos, podem ser classificados em: tratamentos in situ ou ex situ.

- Tratamento in situ – a principal vantagem deste tipo de tratamento é que permite o tratamento do solo sem que este seja escavado e transportado; no entanto, este tipo de tratamento geralmente requer longos períodos de tempo, e a uniformidade do tratamento é certamente menor devido a uma variabilidade de características do solo.
- Tratamento ex situ – são tratamentos que geralmente requerem a escavação do solo. Este processo pode aumentar significativamente o custo do tratamento, mas por outro lado diminuem, em muito, o tempo necessário para o processo de tratamento, quando comparado a um processo semelhante se feito o tratamento in situ. Entretanto, um ponto muito importante que deve ser considerado no momento de avaliar a melhor técnica de remediação é a avaliação do risco de aumento da contaminação pela escavação do solo contaminado.

Segundo o mecanismo de tratamento, podem ser classificados como biológicos, químicos e processos térmicos.

- Tratamento biológico – Por causa dos perigosos poluentes orgânicos serem na maior parte das vezes tóxicos aos microrganismos, a biorremediação (destruição ou transformação dos poluentes pela ação de microrganismos, como fungos e bactérias, ou pela ação de plantas, neste último caso mais conhecida como fitorremediação) apresenta uma maior limitação em termos de concentração dos poluentes orgânicos. Outros parâmetros que podem colocar em risco a eficiência do tratamento por biorremediação devem ser avaliados na hora da escolha da melhor opção de remediação, tais como: estrutura química – presença de anéis aromáticos, substituintes das moléculas alvo (halogênios e grupo nitro), pH do meio e presença de compostos inibitórios.
- Tratamento térmico – Neste processo, uma fonte de calor é fornecida ao solo contaminado com o objetivo de aumentar a volatilização e conseqüentemente promover a separação dos contaminantes, sua destruição ou imobilização pela queima dos mesmos. Este tipo de tratamento, quando realizado in situ, requer um curto período de tempo para a limpeza do local contaminado, no entanto sua desvantagem se dá pelo alto custo freqüentemente associado à quantidade de energia e equipamentos requeridos. São exemplos de tratamentos térmicos in situ: extração do solo a vapor (Tang, 2004). O tratamento térmico ex situ pode alcançar uma boa eficiência quando seus impactos são devidamente controlados. A prática de tratamento térmico ex situ mais usada é a incineração (Ghiselli, 2001; Tang, 2004).
- Tratamento químico – São processos que buscam converter quimicamente um contaminante perigoso em um composto inerte ou menos prejudicial ao meio ambiente. Os tratamentos químicos também são conhecidos como processos de oxidação química, que utilizam agentes oxidantes para realizarem a remediação do local contaminado. Como agentes oxidantes mais empregados, destacam-se: ozônio, peróxido de hidrogênio, hipocloritos, permanganato de potássio, dióxido de cloro e cloro (Tang, 2004).



A natureza dos poluentes, sua concentração e o tipo de meio contaminado são os fatores mais importantes que irão determinar a seleção da tecnologia apropriada para o tratamento específico do tipo de resíduo. A Tabela 2 apresenta uma revisão simplificada sobre as tecnologias de remediação de solos.

Tabela 2. Principais tecnologias de remediação de solos.

Tecnologia	Descrição	Contaminantes
Extração de gás de solo (SVE)	Remove fisicamente compostos orgânicos voláteis da zona insaturada através aplicação de um sistema de vácuo.	CHCs, BTEX
Bioaeração ou Bioventing	Acelera a remoção de compostos orgânicos voláteis através da aeração na zona vadosa. Estimula a biorremediação in situ.	CHCs, BTEX
Air sparging (AIS)	Remove, fisicamente, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis através de processo de aeração do solo na zona saturada. Estimula a biorremediação in situ.	CHCs, BTEX, PHAs, MBTE
Bio Sparging	Acelera a biodegradação por estimular a microfauna nativa através de processos físicos de aeração do solo nas zonas saturadas.	CHCs, BTEX, PHAs, MBTE
Tecnologias Térmicas	Processos térmicos in situ que destroem contaminantes ou possibilitam a aceleração de transferência da fase do contaminante no subsolo.	CHCs, BTEX
Biorremediação Acelerada	Altera, artificialmente, as condições naturais dos solos ou águas subterrâneas para acelerar a degradação por microorganismos.	CHCs, BTEX
Sistema de Recuperação de Fase Livre por "Skimming"	Promove a recuperação da fase pura do LNAPL através da aplicação de vácuo. Estimula a biorremediação in situ. Não há extração de águas subterrâneas.	BTEX, fase livre de petróleo.
Incineração	Materiais escavados são incinerados para a extração orgânicos voláteis e semi-voláteis.	PAHs, PCBs, Pesticidas
Fitorremediação	Plantas apropriadas são utilizadas para promover a extração e biodegradação de compostos orgânicos e metais no solo.	BTEX, CHCs, PAHs, Pesticidas e Metais Pesados
Lavagem de solo, Reinjeção e Processos Químicos	A lavagem de solo através de fluidos apropriados promove a estripagem e a biodegradação. Compostos químicos (surfactantes) podem ser usados para acelerar a transferência de fase dos contaminantes.	CHCs, BTEX
Solidificação / Encapsulamento / Vitrificação	São processos que promovem a imobilização de resíduo através de processos químicos e ou térmicos.	CHCs, Metais Pesados e Radionuclídeos

Fonte: (Nadin et al, 1999; Tang, 2004; FTRT, 2008)

Considerações Finais

Reconhecida a necessidade de estabelecer valores de referência para os metais traço, sejam eles micronutrientes ou potencialmente tóxicos, é fundamental uniformizar as metodologias de coleta, preparo de amostra e análise de solo, que devem ser estabelecidos com base em um grupo de trabalho nacional. Todavia, devido à extensa área a ser coberta, torna-se evidente que deve ser realizado um trabalho a nível regional, porém, com vistas a compor um banco de dados nacional especializado. Existem alguns esforços estaduais para buscar os valores de referência regionais, porém, a maioria deles esbarra na falta de verbas. Com isso, é imprescindível sensibilizar as autoridades competentes para que os órgãos de fomento de Ciência & Tecnologia estaduais e federais possam criar linhas de pesquisa específicas para subsidiar esse trabalho. Estes dados serão de suma importância para a avaliação prévia do impacto ambiental de áreas contaminadas.

No que concerne às Sociedades Científicas, é necessário o seu maior engajamento na discussão e formulação de Políticas Públicas referentes a assuntos afetos a sua área de atuação. Nesse sentido, urge que a Sociedade Brasileira de Ciência de Solos se faça representar ou, pelo menos, se posicione oficialmente



frente às novas Regulamentações e Resoluções nacionais na área de qualidade de solos sob pena de ver todo um esforço nacional de pesquisa desqualificado e sobrepassado por interesses e tendências políticas desprovidas da base científica necessária.

Referências Bibliográficas

ABNT. Disponível em: http://www.abnt.org.br/imagens/imprensa/Editais_e_afins_Boletim/Bol_072007_Encarte_Boletim_Normalizacao.pdf. Acesso em 10 de junho de 2008.

BAARS, A.J.; THEELEN, R.M.C. JANSSEN, P.J.C.M.; HESSE, J.M.; APELDOORN, M.E. van; MEIJERINK, M.C.M.; VERDAM, L.; ZEILMAKER, M.J. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. Bilthoven: RIVM. 297p. 2001.

BOULOUBASSI, J. and SALIOT, A. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry*, 42(2): 127-143. 1993.

BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; BERNARD, G.; BELLOCQ, J.; HINRICHS, K.; and RULLKÖTTER, J. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the amazon fan: occurrence and diagenetic evolution. In: FLOOD, R.D.; PIPER, D.J.W.; KLAUS, A.; and PETERSON, L.C. (Eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 155*, pp.555-564. 1997

CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosolos. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 34(3/4): 547-557. 2003

CETESB. 2001. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas. São Paulo: Cetesb. CD-ROM.

FADIGAS, F. de S. Estimativa das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referencia utilizando técnicas da estatística multivariada. Rio de Janeiro: UFRJ-Instituto de Agronomia, 2002. 116 p.

FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. de., ed. Micronutrientes e elementos toxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq / FAPESP / POTAFOS, 2001. 600p.

GOMES, A. de O. and AZEVEDO, D. de A. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(3): 358-368. 2003.

KRAUSS, M.; WILCKE, W.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A.G.; GARCIA, M.V.B.; AMELUNG, W. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*, 135: 143-154. 2005.

MARQUES, J.J.G. de S. M. Trace element distributions in brazilian cerrado soils at the landscape and micrometer scales. Ph.D. Thesis. Purdue University. 172p. 2000.

MELO Jr, G.. Comunicação pessoal em 16 de junho de 2008.

MINEROPAR. Levantamento geoquímico multielementar do Estado do Paraná: geoquímica de solo Horizonte B: relatório final de projeto. Curitiba, 2005. 2 v. Otavio Augusto Licht (Coord.).



PEREZ, D.V.; SALDANHA, M.F. da C.; MENEGUELLI, N. do A; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. Geoquímica de alguns solos brasileiros. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 14p. (EMBRAPA-CNPS. Pesquisa em Andamento, 4).

CETESB. Disponível em: < http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/etapas.asp>. Acesso em 10 de junho de 2008.

CONAMA. Minuta de resolução conama, que dispõe sobre o estabelecimento de critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas, para a proteção da qualidade do solo e sobre diretrizes e procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/ctgt/gt.cfm?cod_gt=134>. Acesso em 27 de junho de 2008.

EUROPA. Disponível em <<http://ec.europa.eu/environment>>. Acesso em 27 de junho de 2008.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P.P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química Nova. 23(4): 504-510, 2000.

GHISELLI, G. Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de Fenton. 2001. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

HIGARASHI, M.M. Processos oxidativos avançados aplicados a remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. 1999. 97p Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

KONG, S. WATTS, R.J.; CHOI, J. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. Chemosphere, 37(8): 1473-1482, 1998.

NADIM, F.; HOAG, G.E.; LIU, S; CARLEY, R.J.; ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: a review. Journal of Petroleum Science & Engineering, 26: 169-178, 1999.

FTRT. Remediation technologies screening matrix and reference guide, version 4.0 . Disponível em: <http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html>. Acesso em 09 de junho de 2008.

TANG, W. Z. Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes. Nova York, CRC Pres LLC, 2004. E-book.
RIVAS, F.J. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. Journal of Hazardous Materials, 138: 234-251, 2006.

VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo. 1: cobre total. Bragantia, Campinas, v.34, n.4, p.125-132. 1975.

VALADARES, J.M.A.S. & CATANI, R.A. Zinco em solos do Estado de São Paulo. Bragantia, Campinas, v.34, n.5, p.133-139. 1975.

VALADARES, J.M.A.S. & CAMARGO, O.A. de. Manganês em solos do Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Ciência de Solo, Campinas, v.7, n.2, p.123-130. 1983.

FURLANI, P.R.; BATAGLIA, O.C. e VALADARES, J.M.A.S. Cobalto em solos do Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.1, p.65-67. 1977.

Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão de bolsa de produtividade aos autores e ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro às pesquisas realizadas pelos autores.