

Suellen Queiroz¹, Alexandre Maximiano², Arthur F Siqueira¹, Zilma M A Cruz¹ e Alessandro C Ramos¹

Parâmetros físico-químicos e microbiológicos do processo de atenuação natural monitorada em área contaminada por solventes clorados.

Physicochemical and microbiological parameters of the monitored natural attenuation in contaminated areas with chlorinated solvents

Resumo A ocupação do meio físico pelo homem gera impacto ambiental no solo e na água subterrânea, quando associada ao desenvolvimento das atividades produtivas e econômicas, acarretando no aumento na demanda de busca de técnicas de remediação ambiental. A alocação de recursos técnicos e financeiros para o desenvolvimento de projetos deste âmbito, tanto para solo quanto para água subterrânea, pode chegar a alguns milhões de reais, em se tratando de casos complexos. Sendo assim, metodologias de avaliação de risco a saúde humana, aliadas a tecnologias de remediação de alta eficiência e baixos custos, configura o arranjo mais adequado para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. Alguns métodos físicos, químicos ou biológicos podem facilitar o processo remediativo de uma área, atuando na redução da contaminação de um ambiente e minimizando os riscos para a saúde humana e o meio ambiente. Nesse contexto, a atenuação natural é exemplo claro e prático, sendo muito utilizada devido ao baixo custo de implementação. A associação da atenuação natural com outras técnicas de remediação tais como a biorremediação (uso de microrganismos), pode ser uma medida eficaz para acelerar o processo de biodegradação de contaminantes. A associação destas técnicas requer uma avaliação dos contaminantes que estão impactando a área, além do isolamento, identificação e promoção do crescimento da microbiota indígena da área de estudo. Desta forma, vários trabalhos afirmam a importância da caracterização metabólica dos microrganismos indígenas com potencial biodegradador, sendo um estudo decisivo nas estratégias de biorremediação a serem adotadas. O estudo de técnicas de remediação possibilitará uma maior eficácia do processo, reduzindo os custos e minimizando os impactos ambientais.

Palavras-chave Contaminação, biorremediação, água subterrânea, solo, bactérias.

Abstract The occupation of the physical man generates environmental impact in soil and groundwater when associated with the development of production and economic activities, resulting in increased demand for search techniques for environmental remediation. The allocation of technical and financial resources for development projects of this scope, both for ground and groundwater can come up with some complex cases, a few million "Reais". So, methods of evaluating risk to human health, allied with remediation technologies for high efficiency and low costs make up the most appropriate arrangement for environmental management of contaminated areas. Some physical, chemical or biological agents can facilitate the process of a remedial area, acting at reducing the contamination of environment and minimizing risks to human health and the environment. In this context, natural attenuation is clear and practical example, being widely used to the low cost of implementation. The association of natural attenuation with other remediation techniques such as bioremediation (use of micro-organisms), can be an effective measure to accelerate the biodegradation of contaminants. The combination of these techniques requires an evaluation of the contaminants that are impacting the area beyond the isolation, identification and promotion of growth of the indigenous microbiota of the study area. Thus, several studies affirm the importance of metabolic characterization of indigenous microorganisms with potential biodegradable, being a decisive study of bioremediation strategies to be adopted. The study of remediation techniques will enable a more efficient process, reducing costs and minimizing environmental impacts.

Keywords Pollution, bioremediation, groundwater, soil, bacteria.

1 Centro Universitário Vila Velha (UVV). Rua Comissário José Dantas de Melo, 21, Ed. Biomédicas, Boa Vista, Vila Velha-ES, CEP: 29102-770. alessandro.ramos@uvv.br.

2 TECNOHIDRO Projetos Ambientais. Av: Nossa Senhora da Assunção, 1032/1036, Jardim Butantã - São Paulo - SP. CEP 05359-001. maximiniano@tecnohidro.com.br.

Introdução

O solo é dividido em duas regiões, a zona insaturada

(zona vadosa) e a zona saturada, que se diferenciam pela quantidade de ar existente em seu meio (Soares, 2005; Mariano, 2006). A zona saturada é a camada mais profunda onde se concentram as águas subterrâneas, e a zona insaturada é a camada superior do solo que é alcançada pelas raízes das plantas, onde ocorre seu crescimento e que, através da evapotranspiração movimenta a água em direção a atmosfera (Burbarelli, 2004; Soares, 2005).

A penetração de um contaminante no solo pode ocorrer por infiltração e/ou percolação tendendo a acumular (Burbarelli, 2004), e migrar pelas regiões do solo a partir de mecanismos de advecção, dispersão e atenuação (Corseuil & Marins, 1997; EPA, 2004). A advecção corresponde ao transporte do contaminante ou partícula junto ao fluxo preferencial da água ou ar e a dispersão é a responsável pela diminuição da concentração de compostos da fonte e alcance de áreas distantes do local de origem, ocorrendo a partir dos processos de dispersão hidrodinâmica e difusão molecular (EPA, 2004).

A remediação da zona insaturada tem por objetivo evitar a contaminação da zona saturada, sendo considerada uma fonte secundária de contaminação, onde os processos de infiltração promoveriam a lixiviação e o transporte de poluentes para o aquífero, via processo de dispersão (Mariano, 2006). Segundo a EPA (1998), dentro de um plano típico de remediação existem quatro fases principais, que são: 1. contenção do produto livre e produto dissolvido; 2. remoção do produto livre; 3. remoção do produto dissolvido; 4. remoção do produto adsorvido. A contenção e a remoção do produto livre geralmente são realizadas através de sistemas de poços ou por bombeamento (Mariano, 2006), e a remoção do produto adsorvido no solo na zona insaturada e dissolvido na água subterrânea, podem ser feita a partir de processos remediativos, seja químico ou biológico (Abdanur, 2005).

Remediação de solos e águas subterrâneas

Em geral, a aplicabilidade de medidas da remediação, depende de vários fatores como, as características do meio contaminado, os contaminantes, os objetivos da remediação, a localização da área, além do tempo e os recursos disponíveis, fatores estes que determinam o uso de técnicas de remediação (Correr et al. 2007). Tais técnicas podem ocorrer tanto *in situ* como *ex situ*, variando entre processos físicos, químicos ou biológicos, possuindo como diferença básica, o local onde o contaminante vai ser tratado (Tiburcius et al. 2004; Mariano, 2006; Moreira & Dourado, 2006). Os tratamentos *in situ* são, em geral,

os mais interessantes no que corresponde à facilidade de implementação para remediação, pois não são necessárias escavações, nem disposição final em aterros ou estações de tratamento de água do material contaminado, tanto no tratamento de aquíferos como de solos contaminados (Abdanur, 2005). Muitos dos processos físicos e químicos sejam eles, *in situ* ou *ex situ*, embora eficientes, apresentam sérias limitações, principalmente relacionadas ao seu caráter não destrutivo, implicando na liberação de gases ou fases sólidas, com subprodutos menos tóxicos (Mesquita, 2004; Tiburtius et al. 2004). Outra limitação no uso de processos físicos e químicos na remoção de contaminantes é o alto custo dos processos (Burbarelli, 2004; Mesquita, 2004; Mariano, 2006; Correr et al. 2007).

O Quadro I resume e compara algumas tecnologias de remediação, fornecendo uma estimativa de custos, onde fica evidenciado que as técnicas que envolvem processos biológicos são, em geral, as de menor custo.

Quadro I Comparação entre tecnologias de remediação e seu custo (Mesquita, 2004).

Tecnologias	Tipo	Categoria	Processo	Fases	Custo (US\$)
Biorremediação de solo	<i>In Situ</i>	Tratamento	Biológico	Todas	30 a 100/m ³
Biorremediação Superficial	<i>In Situ</i>	Tratamento	Biológico	Adsorvida Condensada	30 a 70/m ³
Bioventilação	<i>In Situ</i>	Tratamento	Biológico	Adsorvida Livre	10 a 70/m ³
Extração de vapor	<i>In Situ</i>	Tratamento		Adsorvida Livre	65 a 130/m ³
Atenuação natural	<i>In Situ</i>	Tratamento	Biológico Fis. Quí.	Todas	Zero
Landfarming	<i>Ex Situ</i>	Tratamento	Biológico	Adsorvida Vapor., Cond.	135 a 270/m ³
Biopilhas	<i>Ex Situ</i>	Tratamento	Biológico	Adsorvida Vapor., Cond.	40 a 200 ton.
Bio-reator	<i>Ex Situ</i>	Tratamento	Biológico	Adsorvida Vapor., Cond.	130 a 200/m ³
Incineração Proc. Térmicos	<i>Ex Situ</i>	Tratamento	Térmico	Adsorvida Vapor., Cond.	200 a 1000 ton.
Aterro de cobertura	<i>Ex Situ</i>	Contenção	Disposição	Adsorvida Vapor., Cond.	25 a 30/m ³
Injeção em poços profundos	<i>Ex Situ</i>	Contenção	Disposição	Adsorvida Vapor., Cond.	
Solidificação Estabilização	<i>Ex Situ</i> <i>In Situ</i>	Tratamento	Químico Físico	Todas	170 a 340/m ³

Dentre todos os processos biológicos que podem ocorrer, a atenuação natural é uma técnica que já vem sendo utilizada no tratamento de solo e águas subterrâneas e que se refere à associação de processos físicos, químicos e biológicos que facilitam o processo remediativo de uma maneira global (Corseuil & Marins, 1997; Mesquita, 2004). A biodegradação é o fator mais importante e consiste na mudança da forma dos compostos contaminantes pela ação de microorganismos

(Moreira & Dourado, 2007). Sob condições adequadas, os microorganismos ajudam ou são responsáveis por reações químicas que resultam em compostos que apresentam baixo ou nenhum risco aos seres vivos (Moreira & Dourado, 2007).

De acordo com Corseuil & Marins (1997), dados de campo comprovam que a atenuação natural limita o deslocamento dos contaminantes, o que reduz a extensão da contaminação no meio ambiente e minimiza os riscos para a saúde humana. O monitoramento do deslocamento da pluma permite assegurar que pontos receptores (poços de abastecimento de água, rios, lagos, etc.) não serão contaminados (Figura 1; CETESB, 2001). Após a contaminação do lençol freático, os contaminantes se dispersarão em forma de pluma e irão deslocar-se, entretanto, o movimento da pluma pode ser atenuado por processos de diluição, dispersão, adsorção, volatilização e biodegradação (Mariano, 2006).

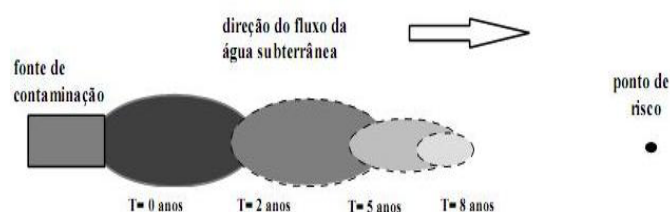


Figura 1 Deslocamento da contaminação em direção a pontos de risco (Corseuil, 2004).

A atenuação natural é uma estratégia de gerenciamento de área contaminada, que se baseia em mecanismos naturais de atenuação (diluição, dispersão, volatilização e biodegradação) para remediar contaminantes presentes no aquífero (EPA, 1999). A condição básica é que a taxa de transformação deve ser maior que a taxa de migração dos contaminantes porque, normalmente, o processo atenuativo é mais eficiente em locais onde a pluma é mais estável (Mariano, 2006). Além disso, esta técnica é uma alternativa eficiente e econômica, porém, alguns processos podem trazer conseqüências indesejáveis, tais como a formação de subprodutos tóxicos e transferência dos produtos para outros meios (Corseuil, 2004). Além dos processos biológicos que podem ocorrer, o solo contaminado é sujeito ao processo de intemperização natural, onde processos físicos e químicos que ocorrem no meio são responsáveis pela redução da concentração de poluente no solo (Baptista & Rizzo, 2005). Por isso, a avaliação da estrutura das comunidades bacterianas, conjuntamente com a avaliação de parâmetros físico-químicos de uma área, é imprescindível para determinar quais grupos de microrganismos estão presentes e suas densidades populacionais (Cookson, 1995; Mesquita, 2004), além das condições do meio que estão favorecendo a proliferação destes organismos, para desta forma se estabelecer a melhor estratégia para remediação

da área (Armas, 2007).

A utilização de processo(s) biológico(s) de degradação, aplicadas à recuperação ou remediação de áreas contaminadas é denominada de biorremediação (Cookson, 1995; Rosa, 2001; Burbarelli, 2004; Mariano, 2006; Dias, 2007). Esta tecnologia utiliza microrganismos para a degradação de várias substâncias químicas tóxicas ou menos tóxicas, ou ainda na manutenção de concentração do contaminante a níveis aceitáveis no ambiente como solo, água e ar (Tiburtius et al. 2004; Dal Forno, 2006; Dias, 2007).

Na análise do processo de biorremediação, além da verificação das propriedades físicas, químicas e biológicas, envolvidas diretamente com a atuação do processo, outros parâmetros devem ainda ser considerados na avaliação dos efeitos da contaminação como, por exemplo, fatores ecológicos, danos à saúde e tempo de exposição da contaminação (Cookson, 1995).

Em um ecossistema contaminado, a comunidade microbiana tende a ser dominada por organismos capazes de utilizar o contaminante em seus processos metabólicos e a introdução do poluente no ecossistema tende a reduzir a diversidade da comunidade bacteriana, promovendo a seleção de vias metabólicas envolvidas na degradação dos mesmos (Atlas et al. 1991; Dal Forno, 2006). O estudo da ecologia dessas comunidades microbianas e da fisiologia do subsolo ainda é novo, porém já se observa muitos estudos e diversos tipos de transformações que podem acontecer no subsolo e que são mediadas por microrganismos (EPA, 2004). Essas transformações ocorrem por meio de processos metabólicos, e são potencialmente úteis no mecanismo de atenuação natural, como a base da tecnologia da biorremediação, resultando na biodegradação de contaminantes. Um dos processos é a oxidação de um composto orgânico que perde elétrons para um receptor final de elétrons, que torna-se reduzido (Mazzuco, 2004; Mariano, 2006).

De acordo com EPA (1998), a biodegradação via processos oxidativos, pode ocorrer em três circunstâncias distintas: utilização intencional com receptor final de elétrons ou como doador de elétrons ou, a utilização pode ocorrer acidentalmente por co-metabolismo, não havendo nenhum benefício ao microrganismo. Esses processos oxidativos transformam a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, envolvendo espécies transitórias oxidantes e, principalmente, radicais hidroxilas (Tiburtius et al. 2004; Dal Forno, 2006; Correr et al. 2007).

Em condições aeróbicas os microrganismos utilizam o oxigênio encontrado no meio para oxidar combinações orgânicas (EPA, 2004), e na ausência de oxigênio no meio, os microrganismos fazem uso das substâncias inorgânicas como receptores de elétrons, dando início à biodegradação anaeróbica dos contaminantes. Os processos anaeróbicos ocorrem via desnitrificação, ferro redução, sulfato redução

e metanogênese, originando subprodutos como nitrogênio gasoso, ferro (II), ácido sulfídrico e metano (Figura 2) (Langenbach, 1994; Mazzuco, 2004; EPA, 2004; Dal Forno, 2006; Mariano, 2006).

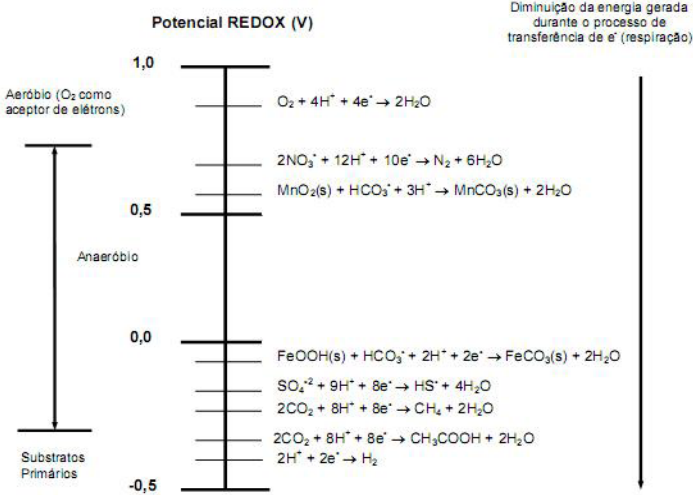


Figura 2 Ilustração do potencial de oxidação-redução para vários aceptores de elétrons (adaptado de Mazzuco, 2004).

De acordo com Mazzuco (2004), na presença dos múltiplos receptores de elétrons, os microorganismos tendem a utilizar o que seja mais favorável, tendo como ordem de preferência: $O_2 > NO_3^- > MnO_2 > FeOOH > SO_4^{2-} > CO_2$ (Lovley et al. 1994). Esta seqüência reflete a diminuição do potencial de oxidação dos aceptores (Corseuil, 2004). Mariano (2006), afirma que em geral, a cinética de oxidação dos hidrocarbonetos é mais rápida para aceptores de elétrons com potenciais de oxidação mais altos. A contaminação tende a migrar linearmente, concentrando-se preferencialmente do meio da pluma durante advecção. Esse deslocamento (Figura 3) determina a ocorrência de processos de maior potencial oxido-redutivo nas extremidades, opostamente ao que ocorre na região central, cujos processos de menor potencial são resultantes da elevada taxa de contaminantes, havendo redução na microbiota indígena,

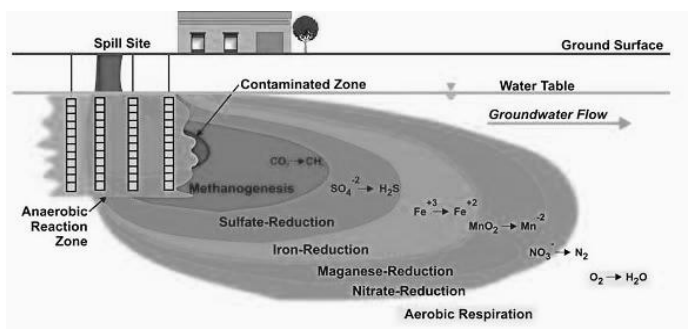


Figura 3 Deslocamento da pluma e ocorrência de processos oxidativos de acordo com concentrações do contaminante e os potenciais de oxidação-redução dos processos. (Adaptado de EPA, 1998).

com conseqüente diminuição na produção de energia, o que leva a um menor potencial de degradação.

A redução microbiana do NO_3^- para NO , N_2O e N_2 é conhecida como redução do nitrato ou denitrificação (Mazzuco, 2004; Dal Forno, 2006). Na redução de nitrato para nitrito, o processo é mediado pela enzima nitrato-redutase e na redução do nitrito, quem atua é a enzima nitrito-redutase (Sousa & Foresti, 1999). O nitrato serve como receptor de elétron terminal na oxidação do substrato orgânico, e o gás nitrogênio é geralmente o produto final. Microorganismos dependentes de nitrato são encontrados em diversos ambientes anóxicos, incluindo solos, lagos, rios, oceanos e água subterrânea (Mazzuco, 2004). Porém, a redução do nitrato ocorre somente em concentração de oxigênio abaixo de 10mM (Mazzuco, 2004), em temperatura aproximada de 24°C (Azeredo & Oliveira, 1996) e em pH entre 6,6 e 7,5 (Barnes & Bliss, 1983). Bactérias denitrificantes são encontradas no solo e geralmente exibem extensa capacidade metabólica (Dal Forno, 2006). Sousa & Foresti (1999), determinaram como bactérias denitrificantes, os gêneros: *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Hiphomicrobium*, *Chromobacterium*, *Halobacterium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Azospirillum*, *Rhodopseudomonas*, *Thiobacillus*, *Vibrio*, *Xanthomonas* e a *Klebsiella*. Após a disponibilidade de oxigênio dissolvido e de nitrato em um aquífero terem sido reduzidos, o Fe (III) pode ser usado como receptor de elétrons.

Os óxidos férricos são geralmente os receptores de elétrons mais abundantes no ambiente subterrâneo (Piuci & Fenzl, 1981; Lovley et al. 1994). Entretanto, são pouco solúveis nas condições próximas do pH neutro, que predomina na maioria dos aquíferos subterrâneos, sendo pouco acessíveis aos microorganismos (Mazzuco, 2004; Dias, 2007). De uma maneira geral, a presença de ferro dissolvido pressupõe baixo teor de oxigênio ($0,5 \text{ mg } O_2$) e pH 7 (Barros, 2001). A redução férrica na subsuperfície é um processo lento, quando comparada com a degradação sob circunstâncias aeróbicas e de desnitrificação; porém, trata-se de um processo de extrema importância, devido a sua elevada biodisponibilidade no ambiente subterrâneo (Mazzuco, 2004). O aumento na concentração de Fe (II) é um forte indicativo da degradação dos contaminantes via ferro redução (Mazzuco, 2004). Tanto a produção de íons Fe (II) ou a diminuição de íons nitrato indicam a presença de processos anaeróbios. Um declínio do potencial redox (Eh), de valores positivos para negativos, reflete a mudança de condições oxidantes (favoráveis aos microrganismos aeróbios) para condições redutoras (melhores condições aos processos anaeróbios) (Mariano, 2006).

Vários microorganismos foram identificados por apresentarem a capacidade de utilização do íon férrico como

acceptor de elétrons no processo de oxidação (Lovley et al. 1994; Silva et al. 2007), como por exemplo, as bactérias: *Shewanella*, *Vibrio*, *Geobacter*, *Aeromonas*, *Rhodospirillum rubrum* e *Solibacter*. Outro processo de biodegração anaeróbica, pela utilização do sulfato como receptor de elétrons, ocorre com a redução na disponibilidade de oxigênio dissolvido, do nitrato e do ferro (III) no aquífero (Mazzuco, 2004). Este processo é chamado de sulfato redução e resulta na produção de sulfeto. O decaimento na produção de sulfato e o surgimento de sulfeto no aquífero são usados como indicadores da degradação anaeróbica, via sulfato redução (Mazzuco, 2004).

As bactérias redutoras de sulfato são microrganismos que realizam a redução desassimilativa do íon sulfato, na qual este íon atua como agente oxidante na metabolização de combinações orgânicas. Na metanogênese, devido à pequena quantidade de energia livre produzida no processo, não é a reação termodinamicamente mais favorável, porém procederá no ambiente anaeróbico após o consumo de outros receptores de elétrons, como nitrato, ferro (III) e sulfato (Wiedemeier, 1999). Bactérias metanogênicas atuam em pHs aproximados de 6,6 e 7,4 (Metcalf & Eddy, 2003).

O Quadro 2 demonstra os parâmetros analíticos para avaliação de ocorrência de degradação anaeróbica. No caso particular dos solventes clorados, quando utilizados como aceptores de elétrons, são inicialmente reduzidos a sub-

Quadro 2 Concentrações mínimas necessárias de cada parâmetro analisado para ocorrência de processo oxidativo (Adaptado de EPA, 1998).

Análise	Concentrações na zona contaminada
Oxigênio	>5 mg/L
Nitrato	<1mg/L
Ferro II	>1mg/L
Sulfato	<20mg/L
Sulfito	>1mg/L
Metano	<5mg/L

produtos menos clorados para posteriormente serem utilizados como aceptores de elétron ou oxidados (EPA, 2004; Armas, 2007). Geralmente, microrganismos são incapazes de utilizar o PCE (Tetracloroetano) e o TCE (Tricloroetano) como substratos primários (doadores de elétrons), porém outros hidrocarbonetos clorados menos oxidados podem ser utilizados em reações biológicas de oxi-redução, como, por exemplo, o Cloreto de Vinila (VC) (EPA, 1998).

Em relação à microbiota degradadora desses contaminantes, muitas bactérias já foram identificadas, como mostra o Quadro 3.

O processo de degradação do PCE é caracterizado por uma via seqüencial de descloração reductiva, onde ocorre substituição de átomos de cloro por átomos de hidrogênio

Quadro 3 Relação microrganismo degradador e bactérias respectivas (Adaptado de EPA, 1998).

Contaminante	Microorganismos	Biodegradação
Etenos Clorados	<i>Dehalobacter restrictus</i> , <i>Dehalospirillum multivorans</i> , <i>Enterobacter agglomerans</i> , <i>Dehalococcus entheogenes</i> strain 195, <i>Desulfotobacterium</i> sp. strain PCE 1, <i>Pseudomonas putida</i> (multiple strains), <i>P. cepacia</i> G4, <i>P. mendocina</i> , <i>Desulfobacterium</i> sp., <i>Methanobacterium</i> sp., <i>Methanosarcina</i> sp. strain DCM, <i>Alcaligenes eutrophus</i> JMP 134, <i>Methylosinus trichosporium</i> OB3b, <i>Escherichia coli</i> , <i>Nitrosomonas europaea</i> , <i>Methylocystis parvus</i> OBBP, <i>Mycobacterium</i> sp., <i>Rhodococcus erythropolis</i>	Moderada
Etanos Clorados	<i>Methanobacterium</i> sp., <i>Desulfotobacterium</i> sp., <i>Pseudomonas putida</i> , <i>Clostridium</i> sp., C. sp. strain TCA1B.	Moderada
Metanos Clorados	<i>Acetobacterium</i> sp., <i>Desulfobacterium</i> sp., <i>Methanobacterium</i> sp., <i>Pseudomonas</i> sp. Strain KC, <i>Escherichia coli</i> K-12, <i>Clostridium</i> sp., <i>Methanosarcina</i> sp., <i>Hyphomicrobium</i> sp. strain DM2	Moderada

(EPA, 1998), e utiliza elétrons derivados de compostos orgânicos (Figura 4) (Armas, 2007).

A concentração de hidrogênio (H) pode ser utilizada

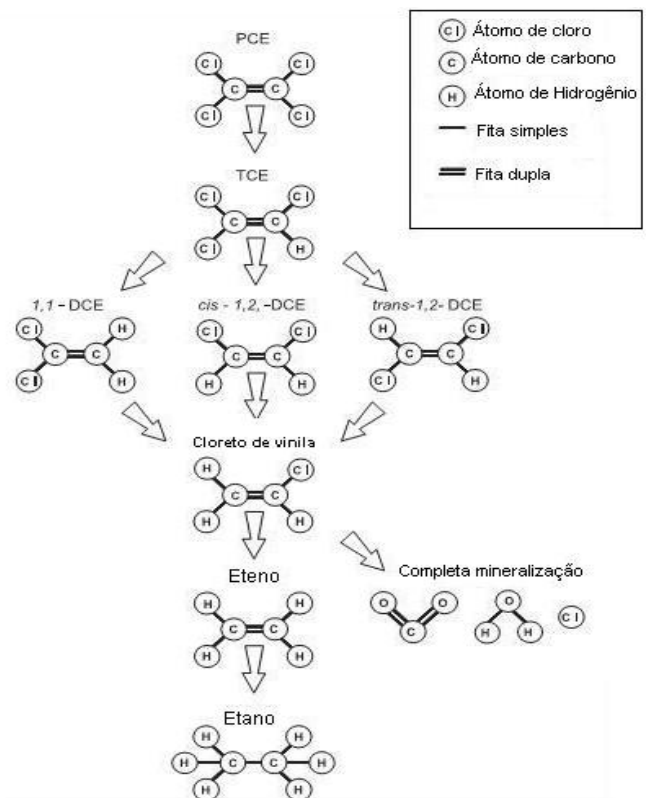


Figura 4 Processo de redução de compostos etanos clorados.

para identificar a ocorrência de descloração redutiva. Em baixas concentrações de H₂, a descloração não é eficiente, porém a degradação ocorre em concentrações acima de 1 NM. As concentrações de hidrogênio são utilizadas para avaliar o potencial redox e assim caracterizar a eficiência de descloração redutiva. Este hidrogênio é consumido por microrganismos que usam nitrato, ferro (III), sulfato e CO como aceptores de elétrons. Em relação a isso, a eficiência de cada processo é diferente como mostra o Quadro 4.

Quadro 4 Aceptores de elétrons e suas respectivas concentrações de hidrogênio necessárias para ocorrência de seus processos oxidativo (Adaptado de EPA, 1998).

Processos Oxidativos	Concentração do hidrogênio (H ₂)
Denitrificação	<0.1
Redução de Ferro III	0.2 -0.8
Redução do Sulfato	1 - 4
Descloração redutiva	> 1
Metanogênese	5-20

Parâmetros físico-químicos de um ambiente contaminado

Para que as bactérias possam utilizar as combinações orgânicas como fonte de energia e carbono, é necessário obedecer a algumas exigências relacionadas às propriedades microbiais e às condições físico-químicas do ambiente (Rosa, 2001; Burbarelli, 2004; Mesquita, 2004; Dal Forno, 2006). Assim, existem alguns parâmetros que controlam esse processo, dentre os quais se destacam os de controles bióticos e abióticos (Rosa, 2001; Mesquita, 2004). Os parâmetros de controle biótico são referentes às necessidades intrínsecas da flora microbiana (Cookson, 1995; Rosa, 2001), podendo-se destacar: microrganismos que degradam os compostos orgânicos responsáveis pela contaminação e o material que será utilizado pelos microrganismos como fonte de energia e carbono (Rosa, 2001).

O tópico da sobrevivência de bactérias no solo tem sido amplamente revisado, e os fatores que controlam sua sobrevivência neste ecossistema são: temperatura, umidade, pH, tipo da bactéria e microflora antagonista (Burbarelli, 2004; Dal Forno, 2006). O monitoramento desses fatores pode ser utilizado no controle da taxa de biodegradação, bem como identificar o processo microbiológico de respiração (aeróbia ou anaeróbia) em diferentes porções da pluma de hidrocarbonetos dissolvidos (Mariano, 2006). A temperatura é um dos fatores ambientais mais importantes que influenciam a atividade e a sobrevivência dos microrganismos (EPA, 1994; Mesquita, 2004; Mariano, 2006). As taxas

de reações metabólicas tendem a aumentar com a elevação da temperatura, sendo que a faixa ótima se situa entre 20 e 30 °C (Mesquita, 2004). O pH é outro fator importante e que está diretamente ligado a atividade microbiana no solo e a solubilidade dos nutrientes. A biodegradação de um contaminante, por bactéria heterótrofa, é tipicamente acelerada no pH neutro ou muito próximo (Mesquita, 2004). Um aumento nos valores de pH pode ser creditado ao consumo de prótons (H⁺), durante a redução de íons férricos ou do nitrato (Mariano, 2006).

Um terceiro fator é a umidade, determinante para a sobrevivência de bactérias no solo. Na estação de seca elas podem sobreviver entre 3 a 7 dias, e em solos com alta capacidade de retenção de água, como solos argilosos, a sobrevivência desses organismos pode ser superior a 42 dias (Burbarelli, 2004).

Durante processo remediativo, a umidade é importante, pois se o conteúdo de água no solo for muito baixo, haverá uma troca direta entre o contaminante adsorvido e o dissolvido no solo (Abdanur, 2005). Quando a umidade é alta, há uma transferência inicial entre o adsorvido e o dissolvido e, posteriormente, ocorre uma migração da água para o ar dos poros (Abdanur, 2005). Outros fatores que estão relacionados diretamente a comunidades bactérias são o oxigênio dissolvido e a concentração de dióxido de carbono. Na diminuição da concentração de oxigênio dissolvido (OD) na água e um aumento da concentração de dióxido de carbono pode-se determinar a ocorrência de um processo aeróbio de biodegradação (Mariano, 2006). Além destes, o monitoramento do potencial de oxi-redução (Eh) é de extrema importância para determinação dos tipos de reações bioquímicas (processos oxidativos) que estão ocorrendo no ambiente. O Quadro 5 demonstra os processos oxidativos e seus respectivos valores de potencial de oxi-redução.

Quadro 5 Relação entre processo oxidativo e potencial de Oxi-redução (Eh).

Potencial de Oxi-Redução	
Processos Oxidativos	Eh* (V)
Respiração Aeróbica	805
Denitrificação	708
Redução Férrica	- 118
Sulfatização	- 278
Descloração Redutiva	- 552
Metanogênese	- 259

*Dados referentes a valores orientadores da EPA (1998).

Compostos organoclorados como contaminantes ambientais

A partir 1940 e por mais de trinta anos, inúmeras indústrias utilizaram os solventes clorados para desengravar maquinaria. Métodos antiquados de disposição contribuíram

com a expansão da contaminação dos solventes (EPA, 1998).

Os organoclorados são compostos halogenados orgânicos utilizados na indústria para fabricação de inseticidas, herbicidas, fungicidas, plásticos, solventes, desengraxantes e preservantes de madeira (Armas, 2007). Os produtos têm origem antropogênica, com exceção dos derivados formados durante os processos de degradação aeróbica e anaeróbica dos precursores com maior número de átomos de cloro (Salgado & Morona, 2004). Estes precursores são solventes organoclorados obtidos pela hidrocloração e cloração de compostos orgânicos, apresentando seis produtos principais: cloreto de metileno, tricloroetano (TCE), clorofórmio, tetracloro de carbono, cloreto de metila e tetracloroetano (PCE) (Salgado & Morona, 2004; Armas, 2007). Estes contaminantes podem ser emitidos durante processos de produção e uso, transportados e distribuídos no meio ambiente, sendo que as propriedades físicas e químicas vão determinar as características de transporte e distribuição, assim como a capacidade de degradação abiótica e biótica, além do potencial de acumulação na biota terrestre e aquática (Salgado & Morona, 2004). No entanto, eles são importantes contaminantes ambientais e potenciais causadores de problemas de saúde para o homem, tendo sido proibidos ou controlados na maioria dos países (Freire et al. 2000; SantaMarta, 2001; Armas, 2007). São os contaminantes de maior importância para águas subterrâneas, e os mais intensamente utilizados na agricultura e indústria (Salgado & Morona, 2004; Armas, 2007).

Os solventes clorados mais comuns estão na forma de metanos clorados, etanos e etenos. A maioria é solúvel em água, apresentam pressão de vapor variável e mais densos que a água, tendendo a afundar e ficar depositados no fundo do aquífero (EPA, 1998). Estes contaminantes não são suscetíveis a processos oxidativos aeróbicos, devido ao seu caráter oxidante, ficando restritos a processos anaeróbicos, seja por processos químicos ou biológicos (EPA, 1998).

Agradecimentos

Ao Centro Universitário Vila Velha e à empresa Technohidro Projetos Ambientais, pelo apoio financeiro e disponibilidade de recursos.

Referências

Abdanur A (2005) **Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de petróleo: estudo**

de caso na refinaria Duque de Caxias/RJ. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Curitiba, SC.

Armas RD (2007) **Caracterização da comunidade bacteriana em água subterrânea contaminada por tetracloroetano**. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz Piracicaba (ESALQ), Piracicaba, SP.

Atlas RM (1991) Microbial hydrocarbon degradation: bioremediation of oil spill. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** 52: 149-156.

Azeredo J & Oliveira R (1996) Estudo da nitrificação e desnitrificação heterotrófica por *Alcaligenes Denitrificans*. In: V Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Aveiro.

Baptista PM & Rizzo ACL (2005) Acompanhamento do processo de atenuação natural de solo contaminado por petróleo. In: XIII Jornada de Iniciação Científica do CETEM, Rio de Janeiro.

Barnes D.; Bliss PJ (1983) Biological control of nitrogen in wastewater treatment. Cambridge University, Great Britain.

Barros ARB (2001) **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC.

Burbarelli RC (2004) **Avaliação da qualidade da água subterrânea e microbiologia do solo em área irrigada com efluente de lagoa anaeróbia**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.

CETESB - Companhia de Saneamento Ambiental, Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas, São Paulo, 1988.

CETESB - Companhia de Saneamento Ambiental, Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, São Paulo, 2001.

CETESB - Companhia de Saneamento Ambiental, Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. Relatório técnico, São Paulo, 2003.

CETESB - Companhia de Saneamento Ambiental, Relatório de qualidade das águas subterrâneas, São Paulo, 2006.

Cookson JT (1995) **Bioremediation engineering: design and application**. McGraw-Hill, pp 525.

Correr CJ, Mazzochin LF, Lobo I, Saab OJGA & Guedes CLB (2007) Aplicação "in situ" de surfactantes em solo contaminado com petróleo e tratamento da água residual com agente oxidante. In: 4º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, Campinas.

Corseuil HX (2004) Influência do receptor de elétrons na biorremediação de águas subterrâneas contaminadas por derramamentos de gasolina. In: VI Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis.

Corseuil HX & Marins MM (1997) Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?. **Engenharia Sanitária Ambiental** 2: 50-54.

- Dal Forno RG (2006) **Avaliação da poluição do solo por derivados de petróleo e sua remediação**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR.
- Deotti LOG (2005) **Controle de pH na técnica de biorremediação eletrocinética**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ.
- Dias, FG (2007) **Utilização do consórcio microbiano para biorremediação do meio ambiente contaminado com derivados do petróleo**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.
- EPA - United States environmental protection agency, **Principles and practices of enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents**, Virginia, 1994.
- EPA - United States environmental protection agency, **Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water**, Ohio, 1998.
- EPA - United States environmental protection agency, **Engineered approaches to in situ bioremediation of chlorinated solvents: fundamentals and field applications**, Washington, 1999.
- United States Environmental Protection Agency (EPA). **Final Principles and practices of enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents**, Washington, 2004.
- Freire RS, Pelegrini R, Kubota LT, Durán N & Peralta-Zamora P (2000) Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova** 4: 504-551.
- Jacques RJS, Bento FM, Antonioli ZI & Camargo FAO (2007) Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural** 37: 1192-1201.
- Lamego FP & Vidal RA (2007) Fitorremediação: plantas como agentes de despoluição? **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente** 17: 9-18.
- Langenbach T (1994) Biodegradação de xenobiontes: potencialidades e limites. *Microrganismos de Importância Agrícola - EMBRAPA* s/v: 217-228.
- Lovley DR, Baedeker MJ, Lonergan DJ, Cozzarelli IM, Phillips EJP & Seigel DI (1994) Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction. **Nature** 339: 297-299.
- Mariano AP (2006) **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro, SP.
- Mariano AP, Angelis DF & Bonotto DM (2007) Monitoramento de indicadores geoquímicos e avaliação de biodegradação em área contaminada com óleo diesel. **Engenharia Sanitária Ambiental** 12: 296-304.
- Mazzuco LM (2004) **Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC.
- Melo CL (2006) **Evolução da contaminação na área do vazamento de óleo cru na REPAR (2000): estudo do sistema "Banhado 4" e aplicação do método de polarização induzida na investigação da biodegradação de hidrocarbonetos**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS), Porto Alegre, RS.
- Mendes AA, Castro HF, Pereira EB & Júnior AF (2005) Aplicação de lípases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova** 28: 296-305.
- Mesquita AC (2004) **Uso de técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ.
- Metcalf L. & Eddy H (2003) *Wastewater Engineering: Treatment Disposal Reuse*. 4. ed. New York. **McGraw - Hill Books** s/v: 1815 (o que é isso?)
- Moreira CA, Dourado JC (2006) Monitoramento da atenuação natural de pluma de contaminação pelo método de radar de penetração no solo (GPR). **Revista Brasileira de Geofísica** 4: 389-398.
- Oliveira F. R.; Mello, M. C.; Masson, I. O. C. Uso de bactérias redutoras de sulfato no tratamento de efluentes contendo sulfato e metais, http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_jic_2004/Flavia 20 Abr 2009.
- Piuci J & Fenzl N (1981) Ocorrência, consequência e remoção do ferro nas águas subterrâneas. **Revista Associação Brasileira de Águas Subterrâneas** 4: 29-44.
- Rosa AP (2001) **Processos de biorremediação na mitigação do impacto ambiental, devido a eventuais derrames de óleo na bacia de campos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Macaé, RJ.
- Salgado PET & Morona HRN (2004) Informações gerais e ecotoxicológicas de solventes clorados. **Série Cadernos de Referência Ambiental**, Centro de Recursos Ambientais (CRA), Bahia.
- Santamarta J (2001) Por um futuro sem contaminantes orgânicos persistentes. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável** 2: 46-56.
- Schneider RN, Nadvorny A, Santos MAA & Schmidt V (2007) Caracterização da microbiota mesófila aeróbia de águas superficiais e subterrâneas da microbacia do Lajeado Suruvi. **Acta Scientiae Veterinariae** 36: 7-12.
- Silva CLV, Silva ALS, Medeiros SRB, Lima LFA & Blaha CAG (2007) Detecção de bactérias redutoras de ferro (III), em mangue da bacia petrolífera potiguar com potencial biodegradador de petróleo. In: **4º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás**, Campinas.
- Siqueira, JO & Franco AA (1998) *Biotechnology do solo: Fundamento e perspectivas*. 1º Ed., Brasília: Ministério da educação, ABEAS. ESAL/FAEPE. (o que é isso?)
- Soares PV (2005) **As inter-relações de elementos do meio físico natural modificado na definição de áreas potenciais de infiltração na bacia do rio Paraíba do Sul**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas (CAMPINAASSS??) (UEC), Campinas, SP.
- Sousa JT & Foresti E (1999) Utilização de lodo anaeróbio como fonte externa de carbono no processo de desnitrificação de águas residuárias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 3: 69-73.

- Souza CS, Miranda RCM, Sena KXFR, Araújo JM, Chiappeta AA & Sousa MFVQ (2005) Isolamento e seleção de microrganismos degradadores de derivados de petróleo. In: 3º Congresso brasileiro de petróleo e gás, Salvador.
- Tiburtius ERL, Peralta-Zamora P & Leal ES (2004) Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova** 27: 441-446.
- Wiedemeier TH *et al* (1999) Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. **New York: John Wiley & Sons** s/v: 617.