

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
CAMPUS BAIXADA SANTISTA
INSTITUTO DO MAR

Análise da técnica de fitorremediação aplicada em áreas
contaminadas por organoclorados

Ana Carolina Medeiros de Camargo

Orientador: Prof. Dra. Flávia Talarico Saia
Co-Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brasil Choueri

Santos
2020

Ana Carolina Medeiros de Camargo

Análise da técnica de fitorremediação aplicada em áreas contaminadas por organoclorados

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal de São
Paulo como requisito para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia
Ambiental.

Orientador: Prof. Dra. Flávia Talarico Saia
Co-Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brasil Choueri

Santos
2020

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A532a Camargo, Ana.
Análise da técnica de fitorremediação aplicada em
áreas contaminadas por organoclorados. / Ana
Camargo; Orientador Flávia Talarico Saia;
Coorientador Rodrigo Choueri. -- Santos, 2020.
43 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Engenharia Ambiental) --
Instituto do Mar, Universidade Federal de São Paulo,
2020.

1. Áreas contaminadas. 2. Fitorremediação. 3.
Organoclorados. I. Talarico Saia, Flávia, Orient.
II. Choueri, Rodrigo, Coorient. III. Título.

CDD 628

Agradecimentos

A minha família, por todo o amor, apoio e carinho.

A meus orientadores, Prof. Dra. Flávia Talarico Saia e Prof. Dr. Rodrigo Brasil Choueri, por toda atenção e ensinamentos.

A Mariana Medeiros, por estar comigo em todos os momentos.

Ao Rodrigo Nehara, por me auxiliar em diversas dúvidas e tornar a escrita mais prazerosa e divertida.

Ao João e Marina, pela amizade de tantos anos.

A Ashi e Selena, pela nova amizade que tanto me conforta.

A Bárbara, Fabiana e Leticia, pelo companheirismo ao longo do curso.

A equipe da SIMA, por toda atenção, amizade e aprendizado.

A todos que moraram comigo em Santos desde 2015, que compartilharam dificuldades e tornaram meus dias mais felizes.

A todos os professores do BICT-Mar e da engenharia ambiental, que de alguma forma transmitiram seus conhecimentos.

RESUMO

A remediação de áreas contaminadas é um campo recente e ainda pouco explorado no Brasil, mas que vem ganhando força e importância nos últimos anos. No estado de São Paulo existem muitas áreas nesta situação, que por consequência se tornam inutilizadas e produzem efeitos tóxicos para o ecossistema e à vida ao redor, incluindo o ser humano. Uma das formas de contaminação encontrada são por organoclorados, compostos altamente persistentes, que representam uma grande ameaça devido ao seu caráter lipofílico, causando os fenômenos de bioacumulação e biomagnificação. Este estudo visou analisar a técnica de fitorremediação na biorremediação de compostos organoclorados, em busca de retirá-los do solo e assim remediar o local. Como resultado, foi elaborada uma tabela com as principais espécies recomendadas para os organoclorados, seu modo de aplicação, vantagens, desvantagens e custo. Por fim, um estudo de caso foi criado, correspondente à área do Parque do Perequê, em Cubatão/SP, com os principais impactos causados no local e uma possível solução, através da aplicação da fitorremediação. Os resultados encontrados neste trabalho fornecem subsídios para auxiliar em futuros trabalhos e pesquisas, assim como a disseminar o tema, para que novos resultados sejam alcançados.

Palavra-chave: Áreas contaminadas; fitorremediação; organoclorados.

ABSTRACT

The remediation of contaminated areas is a recent field and still little explored in Brazil, but which has been gaining strength and importance in recent years. In the state of São Paulo there are many areas in this situation, which consequently become unusable and produce toxic effects for the ecosystem and life around, including human beings. One of the forms of contamination found is by organochlorines, highly persistent compounds, which represent a great threat due to their lipophilic character, causing the phenomena of bioaccumulation and biomagnification. This study aimed to analyze the phytoremediation technique in the bioremediation of organochlorine compounds, in search of removing them from the soil and thus remedying the place. As a result, a table was prepared with the main species recommended for organochlorines, their method of application, advantages, disadvantages and cost. Finally, a case study was created, corresponding to the Parque do Perequê area, in Cubatão / SP, with the main impacts caused on the site and a possible solution, through the application of phytoremediation. The results found in this work provide subsidies to assist in future works and research, as well as to disseminate the theme, so that new results are achieved.

Key Word: Contaminated areas; phytoremediation; organochlorines.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivos	4
2.1. Objetivo Geral	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. Justificativa	5
4. Referencial Teórico	6
4.1. Legislação	6
4.2. Organoclorados	7
4.3. Áreas contaminadas	11
4.4. Remediação	13
4.5. Fitorremediação	14
5. Estudo de caso	19
5.1. Definição da região de interesse e identificação da área	19
5.2. Investigação Preliminar	22
5.2.1. Histórico de contaminação	22
5.2.2. Principais atividades no entorno	23
5.3. Investigação confirmatória e detalhada	24
5.4. Avaliação e gerenciamento de risco	26
5.5. Sistema de remediação	27
5.6. Monitoramento	30
5.7. Custo estimado e cronograma	31
6. Considerações Finais	32
7. Referências	33

1. Introdução

O desenvolvimento da humanidade sempre foi um assunto de extrema importância e relevância, com diversos estudos acerca de como aumentar a produtividade e facilitar o dia-a-dia da população. Contudo, grande parte das soluções encontradas provém de alterações no ecossistema, que podem gerar consequências graves não só no presente, mas principalmente no futuro das próximas gerações.

Os organoclorados, compostos originários da substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por cloro, foram os primeiros praguicidas sintetizados, amplamente utilizados na agricultura e controle de vetores de doenças entre as décadas de 40 a 60, devido ao baixo custo e alta eficiência. Todavia, logo descobriu-se que as substâncias possuem um caráter extremamente tóxico, principalmente os chamados Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), como o Hexaclorobenzeno (HCB), Bifenilas Policloradas (PCB) e Diclorodifeniltricloroetano (DDT). Dentre suas características, pode-se ressaltar a alta persistência, ou seja, são substâncias difíceis de serem degradadas, fazendo com que os compostos alcancem longas distâncias, e a sua tendência em acumular nos tecidos adiposos, devido ao caráter lipofílico, causando os fenômenos de biomagnificação e bioacumulação (CARREIRO, 2016; ALMEIDA, 2017)

Constatado todos os riscos à saúde humana e ao ecossistema, foi dado início à regulação dos POPs, a partir da Convenção de Estocolmo, que visou a eliminação, restrição, identificação e gestão das áreas contaminadas. O tratado também determinou que os governos promovam melhores tecnologias e previnam o desenvolvimento de novos POPs, definindo como objetivo final a sua eliminação total. De acordo com os dados publicados pela CETESB em dezembro de 2019, através do *Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo*, é possível observar que ainda existem diversas áreas contaminadas por compostos organoclorados, principalmente pelas Bifenilas Policloradas (PCB), que representam 104 áreas cadastradas, como pode ser observado na Figura 1.

Áreas Cadastradas
Constatações de grupos de contaminantes - dezembro de 2019

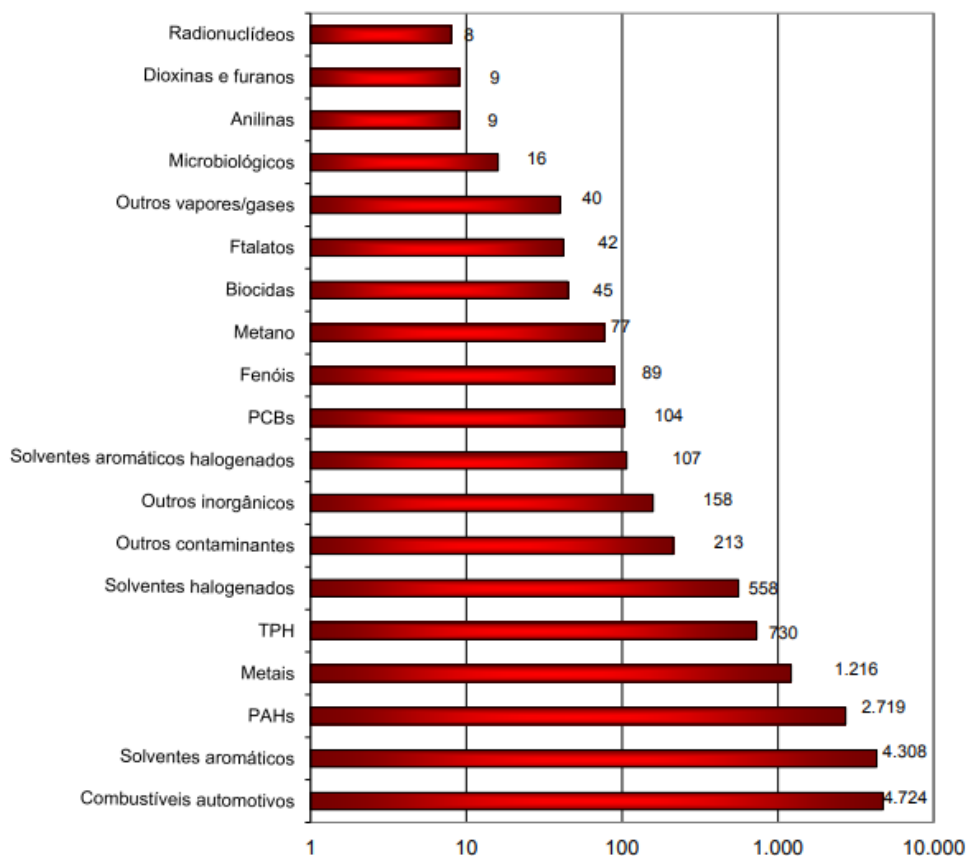


Figura 1: Áreas cadastradas em 2019 de acordo como grupo de contaminantes.

Fonte: CETESB (2019).

A degradação ocasionada pela contaminação se torna um problema ainda maior, já que o solo desempenha uma gama de funções que são vitais ecologicamente, desde a proteção da qualidade do solo, das águas superficiais e mediação dos fluxos hídricos, até o fato de ser a matriz do qual derivam os produtos fundamentais à nossa alimentação. Contudo, apesar da problemática ser antiga, ela só ganhou relevância nas últimas décadas, principalmente em nações industrializadas, como nos Estados Unidos e alguns países europeus. No Brasil ainda não existe uma estrutura ambiental eficiente, principalmente devido à falta de incentivos e legislação pertinente para que haja a identificação e remediação das áreas. Sendo assim, grande parte das investigações ocorrem apenas quando são exigidas por órgãos ambientais, e as técnicas implementadas carecem de fundamentação técnica e científica, de modo que os sistemas de remediação sejam eficientes e com baixo custo financeiro (TIRLONE, 2004; CARREIRO, 2016).

Desse modo, se torna necessário constatar qual a situação das áreas contaminadas por organoclorados no Estado de São Paulo e analisar a eficácia da técnica de fitorremediação. Os resultados encontrados neste trabalho têm como objetivos auxiliar na recuperação de áreas, assim como na elaboração de novos estudos sobre o tema.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é reunir informações sobre a fitorremediação aplicada em áreas contaminadas por organoclorados, de forma que auxilie em futuros estudos e aplicações em remediações de áreas contaminadas.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar as vantagens e limitações da fitorremediação;
- Descrever a técnica, baseado em estudos publicados;
- Elaboração de um estudo de caso.

3. Justificativa

A análise de áreas contaminadas ainda é um campo recente e muito pouco explorado no Brasil. De acordo com o *Guia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas* (2014), poucas foram as iniciativas das grandes corporações para identificar e remediar áreas contaminadas decorrentes do desenvolvimento de suas atividades, sendo que na maioria das vezes a investigação só é iniciada após ser exigida por órgãos ambientais. Junto a isso, como mostram por exemplo os trabalhos de Silva (2007) e Vasconcelos (2012), tem-se o fato de as técnicas implementadas carecerem de fundamentação técnica e científica, para otimizar os sistemas de remediação tanto do aspecto técnico quanto econômico.

Os organoclorados são substâncias persistentes, com alto grau de toxicidade e dificuldade de remoção do ambiente, o que faz com que o número de áreas remediadas com este contaminante seja pouco significativo em comparação com os outros contaminantes, como mostram os resultados divulgados pela CETESB em 2019. Dessa forma, é necessário utilizar tecnologias eficientes, simples e de baixo custo, como é o caso da fitorremediação. Sendo assim, este trabalho fez uma análise sobre a técnica de fitorremediação, a fim de averiguar suas vantagens e desvantagens no que diz respeito à remediação de áreas contaminadas por organoclorados e com isso fornecer informações que auxiliem em futuros trabalhos e na recuperação de áreas.

4. Referencial Teórico

4.1. Legislação

O gerenciamento das áreas contaminadas deve ser realizado de acordo com a Resolução CONAMA nº 420/2009, que determina critérios e valores para a avaliação da qualidade do solo e, conseqüentemente, os impactos causados; estabelecendo diretrizes para o gerenciamento ambiental e proporcionando os instrumentos necessários para a sua remediação.

Para as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, deve ser utilizada a Lei nº 13.577/2009, que define as responsabilidades, identificação e cadastramento.

Com base no Decreto nº 59.263/2013, foi aprovada a Decisão nº 038/2017, que estabelece os Procedimentos para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas; Procedimentos para Gerenciamento de Áreas Contaminadas e Diretrizes para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental.

A definição das atividades potencialmente geradoras de áreas contaminadas e as regiões prioritárias para identificação se encontram, respectivamente, na Resolução SMA nº 10 e 11 de 2017.

Definição dos responsáveis

De acordo com o artigo 13 da Lei nº 13.577/2009, são considerados responsáveis legais e solidários pela prevenção, identificação e remediação de uma área contaminada:

- I - O causador da contaminação e seus sucessores;
- II - O proprietário da área;
- III - O superficiário (quem utiliza o espaço);
- IV - O detentor da posse efetiva;
- V - Quem dela se beneficiar direta ou indiretamente.

Ainda segundo o mesmo artigo, poderá ser desconsiderada a pessoa jurídica quando sua personalidade for obstáculo para a identificação e a remediação da área contaminada.

Em casos de perigo à vida ou à saúde da população, o responsável legal deverá comunicar imediatamente os órgãos ambientais e de saúde e adotar prontamente as providências necessárias para elidir o perigo, conforme diz o artigo 14 da mesma lei.

Na hipótese de o responsável legal não promover a imediata remoção do perigo, tal providência poderá ser adotada subsidiariamente pelo Poder Público, garantido o direito de ressarcimento dos custos efetivamente despendidos pela Administração Pública, devidamente apurados mediante apresentação de planilha fundamentada que comprove que os valores gastos na remoção do perigo são compatíveis com o valor do mercado.

4.2. Organoclorados

Os organoclorados são compostos orgânicos nos quais ao menos um átomo de hidrogênio é substituído por cloro, ligados covalentemente. Foram os primeiros praguicidas sintetizados, amplamente utilizados na agricultura e no controle de vetores de doenças entre as décadas de 40 a 60, devido ao baixo custo e alta eficiência (ALMEIDA, 2017). Entre as classes químicas mais conhecidas, destacam-se o Diclorodifeniltricloroetano (DDT), Hexaclorobenzeno (HCH), Pentaclorofenol (PCP) e o Bifenilpoliclorado (PCB), compostos também classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs).

Apenas em 1970 foi evidenciada a sua capacidade poluidora, revelando o potencial altamente tóxico dos POPs. Uma de suas propriedades mais relevante é o caráter lipofílico, que permite que a substância se fixe nos tecidos dos seres vivos por meio da gordura, o que faz com que ela não seja biodegradável nem metabolizada pelos organismos, gerando os fenômenos de bioacumulação e biomagnificação (MONTONE, 2018). A bioacumulação ocorre no nível trófico de indivíduo e representa o aumento de concentração da substância de acordo com o tempo; já a biomagnificação ocorre entre os diferentes níveis da cadeia alimentar, ambos esquematizados na Figura 2.

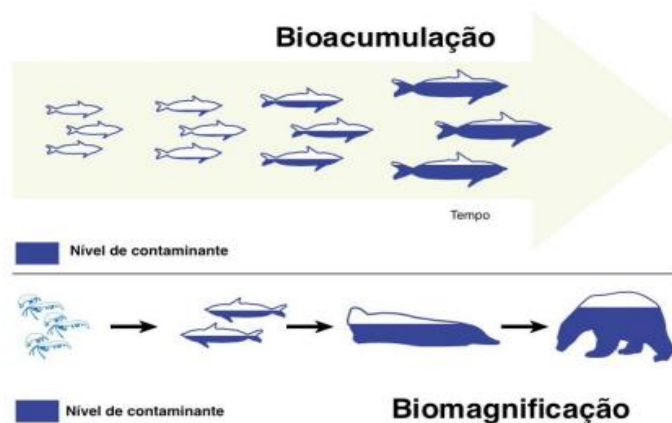


Figura 2: Representação da Bioacumulação e Biomagnificação nos organismos.

Fonte: World Wide Fund for Nature (WWF), adaptado por Bühler, 2015.

Considerando o perigo eminente da substância, seu uso foi proibido em diversos países. Em 1985, a Portaria nº 329 do Ministério da Agricultura proibiu em todo território nacional a comercialização, uso e distribuição de produtos agrotóxicos organoclorados, sendo eles: Aldrim, Hexaclorobenzeno, Canfeno Clorado, DDT, Dodeclororo, Endrim, Meptacloro, Lindane, Endosulfan, Metoxicloro, Nonacloro, Pentaclorofenol, Dicofenol e Clorobenzilato. Todavia, após a proibição, ainda faltaram medidas e procedimentos para dar destino adequado a esses produtos (CETESB, 2018).

Em 2016 foram estabelecidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) os Valores Orientadores Para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, em que são demonstrados os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) que indicam o limite de qualidade para a área ser considerada limpa; os Valores de Prevenção (VP) que definem o limite para que a qualidade da área seja capaz de sustentar as suas funções primárias, podendo ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea; e os Valores de Intervenção (VI) que indicam a concentração que oferece riscos potenciais diretos e indiretos à saúde humana, apontando necessidade de ações para resguardar os receptores de risco. Na Tabela 1 é possível observar as respectivas concentrações para as substâncias organocloradas.

Tabela 1: Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no estado de São Paulo - 2016.

Fonte: CETESB, adaptado pela autora.

VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DE SÃO PAULO						
Substância	CAS Nº	Solos (mg/kg - seco)				Águas Subterrâneas (µg/L)
		Valor de Prevenção (VP)	Valor de Intervenção (VI)			Valor de Intervenção (VI)
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Benzenos Clorados						
Clorobenzeno (Mono)	108-90-7	0,3	1,6	1,38	8,3	120
1,2-Diclorobenzeno	95-50-1	0,7	9,2	11	84	1000
1,3-Diclorobenzeno	541-73-1	0,4	-	-	-	-
1,4-Diclorobenzeno	106-46-7	0,1	0,3	0,6	2,1	300
1,2,3-Triclorobenzeno	87-61-6	0,01 2	0,4	1,1	6,1	20 (b)
1,2,4-Triclorobenzeno	120-82-1	0,01	0,4	1	8,4	20 (b)
1,3,5 Triclorobenzeno	108-70-3	0,5	-	-	-	20 (b)
1,2,3,4- Tetraclorobenzeno	634-66-2	0,003	-	-	-	-
1,2,3,5- Tetraclorobenzeno	634-90-2	0,006	-	-	-	-
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	95-94-3	0,01	0,3	0,6	3,6	1,8
Hexaclorobenzeno	118-74-1	0,02	0,2	1,3	3,4	0,2
Etenos Clorados						
1,1-Dicloroetano	75-34-3	0,02	0,1	0,6	1,7	53
1,2-Dicloroetano	107-06-2	0,001	0,01	0,03	0,09	10
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	0,2	140	120	690	2000
Etenos Clorados						
Cloreto de vinila	75-01-4	0,0002	0,001	0,01	0,03	2
1,1-Dicloroetano	75-35-4	0,04	2,8	3,8	22	30
1,2-Dicloroetano - cis	156-59-2	0,01	0,08	0,2	1,1	50 (b)
1,2-Dicloroetano - trans	156-60-5	0,03	0,7	1	5,4	50 (b)
Tricloroetano - TCE	79-01-6	0,004	0,03	0,04	0,2	20
Tetracloroetano - PCE	127-18-4	0,03	0,6	0,8	4,6	40
Metanos Clorados						
Cloreto de Metileno	75-09-2	0,02	0,1	0,4	2,1	20
Clorofórmio	67-66-3	0,06	0,1	0,8	4,5	300
Tetracloro de carbono	56-23-5	0,004	0,03	0,1	0,4	4

Fenóis Clorados						
2-Clorofenol (o)	95-57-8	0,06	0,6	1,7	9,4	30
2,4-Diclorofenol	120-83-2	0,03	0,5	1,5	8,5	18
3,4 Diclorofenol	95-77-2	0,05	1	3	6	10,5
2,4,5-Triclorofenol	95-95-4	0,1	68	170	960	600
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2	0,1	0,6	1,6	9,6	200
2,3,4,5- Tetraclorofenol	4901-51-3	0,09	7	25	50	10,5
2,3,4,6-Tetraclorofenol	58-90-2	0,01	34	85	480	180
Pentaclorofenol (PCP)	87-86-5	0,01	0,07	0,6	1,9	9
Pesticidas Organoclorados						
Aldrin	309-00-2	0,02	0,4	0,8	6	0,03 (a)
Dieldrin	60-57-1	0,01	0,3	0,8	5,9	0,03 (a)
Endrin	72-20-8	0,001	0,8	2,5	17	0,6
Carbofuran	1563-66-2	0,0001	0,3	0,7	3,8	7
Endossulfan	115-29-7	0,7	4,7	15	66	20 (b)
DDD	72-54-8	0,02	1	7,5	23	1
DDE	72-55-9	0,01	1,2	8,5	25	1
DDT	50-29-3	0,01	5,5	22	82	1
HCH alfa	319-84-6	0,0003	0,002	0,02	0,04	0,05
HCH beta	319-85-7	0,001	0,01	0,06	0,2	0,17
HCH gama (Lindano)	58-89-9	0,001	0,008	0,06	0,2	2
Outros						
PCBs Indicadores (1)	NA	0,0003	0,01	0,03	0,12	3,5
TBT e seus compostos (2)	NA	0,24	16	1,7	270	0,09
Anilina	62-53-3	0,023	0,15	0,7	3,2	42
Dioxinas (PCDDs) e Furanos (PCDFs) (3)	NA	2	7,5	37	140	-

(1) Somatória dos congêneres 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 para investigação confirmatória; na investigação detalhada a lista de congêneres deve ser ampliada.

(2) Valores derivados com as propriedades do óxido de tributil (CAS nº 56-35-9).

(3) Somatória de toxicidade equivalente (TEQ) calculada a partir dos fatores de equivalência de toxicidade (TEFs - WHO 2005) para cada congêneres de dioxinas e furanos (VAN DEN BERG et al., 2006).

(a) Adotado valor limite de 1% do peso seco do solo (10.000 mg kg⁻¹).

(b) Somatória dos isômeros ou metabólitos.

4.3. Áreas contaminadas

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, entende-se área contaminada como sendo área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria que contenha quantidades ou concentrações de quaisquer substâncias ou resíduos em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger, que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural.

A CETESB determinou a seguinte classificação:

Área Contaminada sob Investigação (ACI): área onde foram constatadas, por meio de investigação confirmatória, concentrações de contaminantes que colocam ou podem colocar em risco os bens a proteger;

Área Contaminada com Risco Confirmado (ACRi): área onde foi constatada, por meio de investigação detalhada e avaliação de risco, contaminação no solo ou em águas subterrâneas, a existência de risco à saúde ou à vida humana, ecológico, ou onde foram ultrapassados os padrões legais aplicáveis;

Área Contaminada em Processo de Remediação (ACRe): área onde está sendo aplicada medidas de remediação visando a eliminação da massa de contaminantes ou, na impossibilidade técnica ou econômica, sua redução ou a execução de medidas contenção e/ou isolamento;

Área Contaminada em Processo de Reutilização (ACRu): área contaminada onde se pretende estabelecer um novo uso do solo, com a eliminação, ou a redução a níveis aceitáveis, dos riscos aos bens a proteger decorrentes da contaminação.

Área em Processo de Monitoramento para Encerramento (AME): área na qual não foi constatado risco ou as metas de remediação foram atingidas após implantadas as medidas de remediação, encontrando-se em processo de monitoramento para verificação da manutenção das concentrações em níveis aceitáveis;

Área Reabilitada para o Uso Declarado (AR): área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria anteriormente contaminada que, depois de submetida às medidas de intervenção, ainda que não tenha sido totalmente eliminada a massa de contaminação, tem restabelecido o nível de risco aceitável à saúde humana, ao meio ambiente e a outros bens a proteger;

Área Contaminada Crítica: são áreas contaminadas que, em função dos danos ou riscos, geram risco iminente à vida ou saúde humana, inquietação na população ou conflitos entre os atores envolvidos, exigindo imediata intervenção pelo responsável ou pelo poder público, com necessária execução diferenciada quanto à intervenção, comunicação de risco e gestão da informação.

Através dos dados publicados em dezembro de 2019 pelo *Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo*, é possível observar uma evolução no número de locais cadastrados ao longo dos anos, como mostra a Figura 3. Entre esses valores, se destaca o aumento crescente das Áreas Reabilitadas para uso declarado (AR), que alcançou um total de 1.775 áreas cadastradas, representando um aumento de 19% em relação ao mesmo período em 2018.

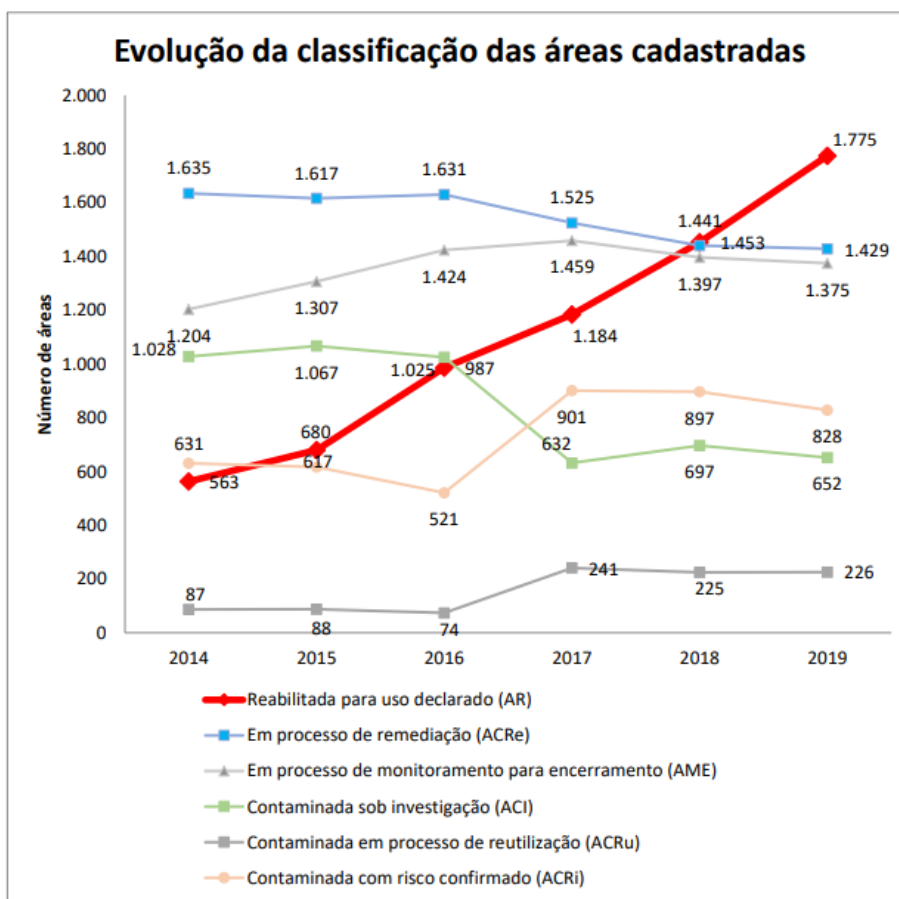


Figura 3: Evolução da classificação das áreas cadastradas. Fonte: CETESB (2019).

4.4. Remediação

A remediação é a técnica responsável pela redução dos teores de contaminantes, de forma que estejam em níveis seguros à saúde humana, impedindo a disseminação de substâncias nocivas ao ambiente (TAVARES, 2013). Para ser realizada, há uma série de fatores específicos que devem ser levados em consideração, como a extensão da contaminação e as características específicas dos meios e do sistema implantado (SANTOS, 2008). É importante levar em consideração se a remediação será realizada *in-situ*, técnica aplicada diretamente no local contaminado, ou *ex-situ*, que necessita do transporte do material contaminado até o local de tratamento, podendo ser aplicada no próprio local de contaminação (*on-site*) ou em instalações especializadas (*off-site*).

O gerenciamento de áreas contaminadas é de extrema importância, visto ser necessário realizar a identificação, diagnóstico e intervenção da área, de forma que viabilize a remediação e a técnica escolhida seja implementada com sucesso. Desse modo, estão descritas as principais etapas para a remediação das áreas contaminadas por organoclorados, baseado no Decreto Estadual Nº 59.263 de 2013 e na Resolução Conama Nº 420.

1. **Definição da região de interesse e identificação da área:** definir a região onde a área contaminada está inserida, com a representação de um mapa georreferenciado.
2. **Avaliação Preliminar:** levantamento de documentação que indique o histórico de ocupação da área e as principais atividades desenvolvidas ao redor. Também podem ser realizadas entrevistas com os funcionários e moradores, para coletar depoimentos acerca da contaminação.
3. **Investigação confirmatória:** coleta de dados através de amostragem do solo e/ou águas subterrâneas em pontos estrategicamente posicionados, definidos com base na Avaliação Preliminar.
4. **Investigação detalhada:** identificação das fontes de poluição, assim como os mecanismos de transporte e os caminhos preferenciais de movimentação; constatar as vias de exposição e os receptores afetados.
5. **Avaliação e gerenciamento de risco:** Quantificação dos riscos gerados à população e ao meio ambiente, baseado em princípios físico-químicos e em estimativas de cenários futuros com modelos matemáticos; definir a necessidade de medidas de intervenção e as metas a serem alcançadas.

6. **Concepção do sistema de remediação:** avaliar as diferentes técnicas de remediação, por meio da elaboração do plano de investigação; execução de ensaios piloto em campo e em laboratório; monitoramento e modelagem matemática; interpretação dos resultados e por fim, definição da técnica.
7. **Projeto de remediação:** deve conter as etapas anteriormente listadas, assim como a definição de objetivos, memorial técnico, descritivo e de cálculo, plantas, cronograma e custos. O projeto deverá ser encaminhado para o órgão ambiental responsável pela análise, que no caso de São Paulo é a CETESB.
8. **Remediação:** Aplicação da técnica escolhida e com monitoramento periódico, até que se atinja condições para que a área esteja reabilitada, de acordo com os valores estipulados pela legislação local. No caso do Estado de São Paulo, a referência se dá através dos *Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no estado de São Paulo - 2016*. (Tabela 1).

4.5. Fitorremediação

A fitorremediação é um tratamento biológico que utiliza vegetações e enzimas capazes de modificar a dinâmica de contaminantes através de sua retenção, reduzindo suas concentrações e tornando-os menos disponíveis no ecossistema. Por meio de mecanismos bioquímicos, as plantas podem modificar a estrutura físico-química dos contaminantes e degradá-los às formas moleculares intermediárias menos tóxicas (degradação parcial) ou a compostos inorgânicos atóxicos (degradação completa) (PIRES, 2003)

De acordo com o Guia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (2014), existem cinco mecanismos principais que ocorrem na fitorremediação, sendo estes a *fitoestabilização*, *fitoestimulação*, *fitoextração*, *fitodegradação* e *fitovolatilização* (Figura 4).

A *fitoestabilização química* é responsável por estabilizar o contaminante, convertendo-o para formas inertes, mais estáveis e/ou menos biodisponíveis, através de substâncias que são liberadas pelas raízes. Estas substâncias também são eficazes na degradação dos contaminantes e na estimulação de microrganismos (*fitoestimulação*), criando uma relação mutualística (VASCONCELLOS, 2012).

A absorção do contaminante ocorre na *fitoextração*, etapa em que as raízes fazem o acúmulo nos tecidos das plantas e os converte em formas menos tóxicas. Caso a vegetação

não seja capaz de degradar os contaminantes, eles são removidos manualmente. Contudo, se as substâncias são metabolizadas por complexos enzimáticos, será gerada a *fitodegradação*. Neste caso, os contaminantes orgânicos são degradados ou mineralizados dentro das células vegetais por enzimas específicas (OLIVEIRA, 2009)

Por fim, os poluentes são liberados em forma volátil na atmosfera, através da *fitovolatilização*. Nestes casos, são necessários estudos preliminares para verificar os riscos ambientais associados.

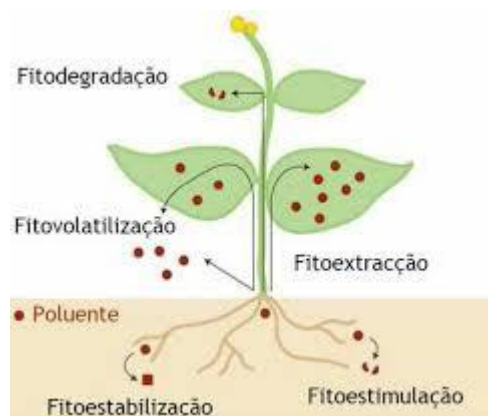


Figura 4: Principais mecanismos de transporte na fitorremediação.

Fonte: Guia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (2014)

A fitorremediação de solos contaminados tem sido investigada e apontada como promissora em vários países. Inúmeras espécies são descritas como capazes de tolerar altas concentrações de contaminantes e de desenvolver mecanismos de retenção, imobilização e degradação, seja por atuação exclusiva de suas enzimas ou pela atuação conjunta com microrganismos (IPT, 2014).

Diversos trabalhos foram desenvolvidos para avaliar o potencial de aplicação da fitorremediação em substâncias organocloradas. Em 2013 foi realizada uma pesquisa pelo Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), que possibilitou a avaliação da tolerância pela capacidade de germinação e do desempenho ecofisiológico de sete espécies de plantas, sendo que as espécies *Brachiaria decumbens*, *Schinus molle* e *Schinus terebentifolius* foram capazes de absorver HCH.

Em 2003, Singh verificou a degradação de 98% dos isômeros de HCH pela *Kochia sp.*, através de atividade microbiana presente em sua raiz. Ainda no mesmo estudo, resultados demonstraram que em solos vegetados a concentração de HCH reduziu quatro a cinco vezes mais nos solos adjacentes à rizosfera quando comparado com solos sem plantas.

Na tabela 2, estão listadas as principais espécies encontradas e os contaminantes nos quais elas se mostraram eficazes para a remediação.

Tabela 2: Espécies recomendadas para a fitorremediação de organoclorados.

Fonte: Autoria própria

Espécies recomendadas para a fitorremediação de organoclorados		
Espécie	Contaminante	Referência
<i>Brachiaria decumbens</i> (Braquiária)	HCH	IPT (2013)
<i>Corymbia citriodora</i> (Eucalipto-cidró)	TCB, PCP, DDE, DDD, DDT	Buosi, Felfili (2004)
<i>Eucalyptus grandis</i>	TCB, PCP, DDE, DDT, HCH	Buosi, Felfili (2004)
<i>Eichhornia crassipes</i> (Jacinto-de-água)	PCP, PCE, TCE	Vasconcellos <i>et al</i> (2012)
<i>Hodeum vulgare</i> (Cevada)	HCB, PCBs, PCB, TCB	Vasconcellos <i>et al</i> (2012)
<i>Kochia sp</i>	HCH	Singh (2003)
<i>Leucaena</i>	TCE	Doty <i>et al.</i> (2003)
<i>Medicago sativa L</i> (Alfafa)	Solventes clorados, PCBs	White (2000); Chaundry <i>et al.</i> (2002)
<i>Ricinus communis L.</i> (Mamona)	Solventes clorados, PCBs	Huang <i>et al.</i> (2011); Rissato <i>et al</i> (2015)
<i>Schinus molle</i>	HCH	IPT (2013)
<i>Schinus terebentifolius</i>	HCH	IPT (2013)

Entre as vantagens listadas nos respectivos estudos, se destaca o baixo custo e eficiência, quando em comparação com as outras técnicas, como mostra a Tabela 3, baseada no estudo de Zhao (2018). Além disso, as plantas auxiliam no controle do processo erosivo,

eólico e hídrico, protegendo o solo e evitando a dispersão do contaminante, principalmente no que diz respeito às águas subterrâneas. O controle também é mais preciso, já que as propriedades físicas e biológicas do solo são mantidas e pode ser utilizada em grande escala. (ANSELMO, 2005; VASCONCELLOS, 2012)

Tabela 3: Comparação de diferentes técnicas de remediação.

Fonte: Zhao (2018), adaptado pela autora.

Tecnologia	Eficiência	Custo (US dollars*)
Lavagem do solo	66%	In situ: \$50 - 80/m ³
Dessorção térmica	99,3%	In situ: \$834/m ³
Biodegradação	55-99%	In situ: \$50-100/m ³ Ex situ: \$150-500/m ³
Biodegradação com irradiação UV	94%	N/A
Fitorremediação	70-80%	\$12-60/m ³

Suas principais desvantagens são em ser uma tecnologia ainda em desenvolvimento e com poucos resultados concretos até o momento. De acordo com Anselmo (2005), o clima é um fator que pode afetar em seu desenvolvimento, no que diz respeito ao crescimento das plantas e em sua seleção. O tempo para a despoluição pode ser mais longo do que o usual, que varia de acordo com a concentração e profundidade do contaminante, e deve-se tomar cuidado com a propagação da contaminação na cadeia alimentar, caso as plantas acumuladoras forem ingeridas por animais. Já Vasconcellos (2012) reforça que sua efetividade está limitada em server os contaminantes, mas que é possível conter este problema com a adição de agentes complexantes, fazendo com que as plantas aumentem sua captação.

É possível observar que a fitorremediação ainda não é muito utilizada em comparação com as outras técnicas, como mostra o gráfico da Figura 5, que indica sua implantação em apenas 5 casos, o que corresponde à 0,085% do total.

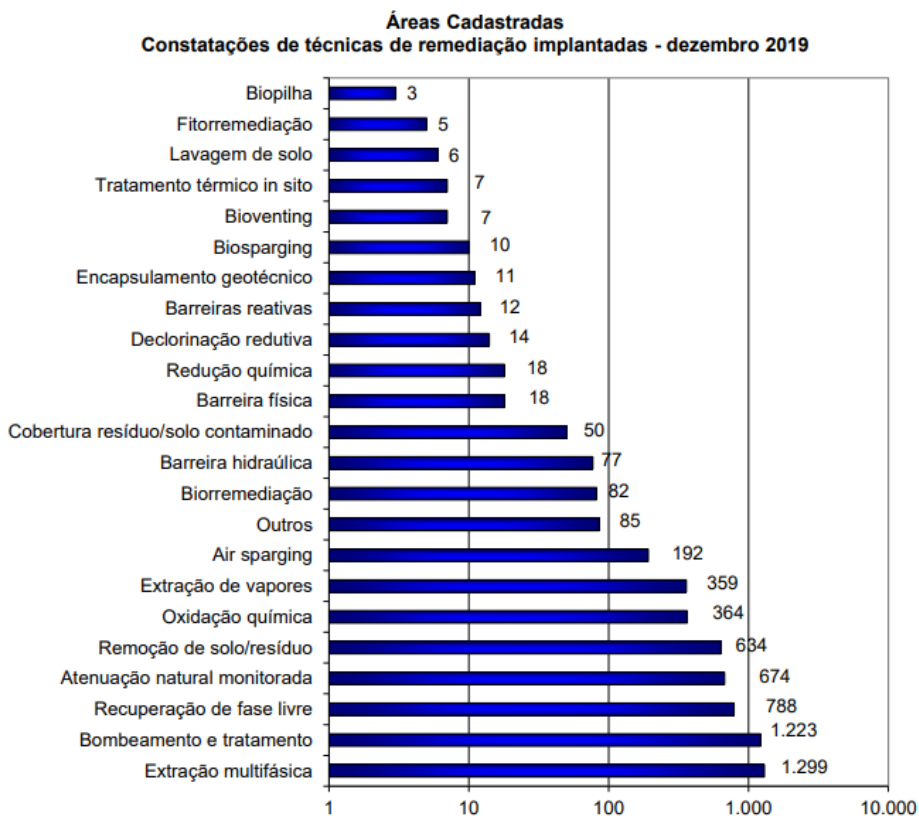


Figura 5: Constatação de técnicas de remediação implantadas. Fonte: CETESB (2019).

Já no que tange aos resultados, sua efetividade varia de acordo com o grau de contaminação e as substâncias presentes no solo, podendo levar semanas, meses e até anos. Por conta disso, podem ser utilizadas outras estratégias combinadas com a fitorremediação, como o melhoramento genético das plantas com potencial fitorremediador e a combinação com microrganismos e fungos que degradam a substância (VASCONCELLOS, 2012). Singh descreveu em 2008 a incorporação de bagaço de cana em solo contaminado por HCH, que fez com que a biodegradação tivesse sua eficiência aumentada em aproximadamente quatro vezes.

5. Estudo de caso

5.1. Definição da região de interesse e identificação da área

O objeto de estudo se refere ao Parque Ecológico do Perequê, localizado em Cubatão/SP. Sua fonte de contaminação foi gerada por deposição e armazenagem de resíduos químicos perigosos, oriundos da empresa Rhodia Brasil Ltda. De acordo com Araújo (2018) e com o relatório de áreas da CETESB (2019), foi diagnosticada a presença de solventes halogenados e Poluentes Orgânicos Persistentes no local, entre eles o Pentaclorofenol (PCP) e o Hexaclorobenzeno (HCB) acima dos Valores de Referência de Qualidade. De acordo com Souza (2016), a área estava contaminada com cerca de 2650mg/kg de PCP e 0,463mg/kg de HCB, o que configura níveis acima do ideal, que possuem Valores de Prevenção de 0,01 e 0,02 mg/kg, respectivamente.



Figura 6: Localização do Parque Ecológico do Perequê.

Coordenadas 23° 52' 47,2" S; 46° 26' 54,5" O. Fonte: Google Earth.

O Parque do Perequê foi criado em 1990 e possui área total de 168,59 hectares, com vegetação típica de Mata Atlântica. Seus limites fazem fronteira com o Parque Estadual da Serra do Mar, o polo industrial de Cubatão e a Rodovia SP-55. Atualmente, a área está em processo com uma Ação Civil Pública devido à contaminação do solo e da água com organoclorados, sendo necessária a realização de uma recuperação ambiental.

De acordo com dados do IBGE de 2019, o município de Cubatão conta com uma população de 130.705 pessoas, em uma área correspondente à 142,879 km². Seu clima é predominantemente quente e úmido e a pluviosidade média de 2.259,24 mm/ano. O relevo corresponde a áreas serranas e planície, com altitude média de 4 metros.



Figura 7: Localização de Cubatão. Fonte: Map data.

A área se encontra na Relação de áreas contaminadas da CETESB, divulgada em dezembro de 2019, na página nº 888 do arquivo Municípios. Nele é informado a fonte de contaminação, que foi oriunda de armazenagem de resíduos solventes halogenados, incluindo a presença de POPs. Entre os meios contaminados, foram descritos o solo superficial e as águas subterrâneas, que foram isoladas e monitoradas.

Áreas Cadastradas no Estado de São Paulo

RHODIA BRASIL LTDA.

PARQUE ECOLÓGICO DO PEREQUÊ S/N - - CUBATÃO

Atividade indústria comércio posto de combustível resíduo acidentes agricultura desconhecida

Coordenadas (m): fuso 23 DATUM WGS84 UTM_E 355.605,00 UTM_N 7.361.503,00

Classificação em processo de remediação (ACRe)

reutilização

Etapas do gerenciamento

<input type="checkbox"/> avaliação da ocorrência <input type="checkbox"/> medidas para eliminação de vazamento <input type="checkbox"/> investigação confirmatória <input type="checkbox"/> investigação detalhada e plano de intervenção <input type="checkbox"/> remediação com monitoramento da eficiência e eficácia <input type="checkbox"/> monitoramento para encerramento	<input checked="" type="checkbox"/> avaliação preliminar <input checked="" type="checkbox"/> investigação confirmatória <input checked="" type="checkbox"/> investigação detalhada <input checked="" type="checkbox"/> avaliação de risco <input checked="" type="checkbox"/> plano de intervenção <input checked="" type="checkbox"/> projeto de remediação <input checked="" type="checkbox"/> remediação com monitoramento da eficiência e eficácia <input type="checkbox"/> monitoramento para encerramento
--	--

Fonte de contaminação

armazenagem produção manutenção emissões atmosféricas tratamento de efluentes
 descarte disposição infiltração acidentes desconhecida

Meios impactados

Meio impactado	Propriedade	
	Dentro	Fora
solo superficial	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
subsolo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
águas superficiais	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
águas subterrâneas	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
sedimentos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ar	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
biota	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

existência de fase livre
 existência de POPs

Contaminantes

metais fenóis
 outros inorgânicos biocidas
 solventes halogenados ftalatos
 solventes aromáticos dioxinas e furanos
 solventes aromáticos halogenados anilinas
 PAHs radionuclídeos
 PCBs microbiológicos
 metano TPH
 combustíveis automotivos outros
 outros vapores/gases

Medidas emergenciais

isolamento da área (proibição de acesso à área)
 ventilação/exaustão de espaços confinados
 monitoramento do índice de explosividade
 monitoramento ambiental
 remoção de materiais (produtos, resíduos, etc.)
 fechamento/interdição de poços de abastecimento
 interdição edificações
 proibição de escavações
 proibição de consumo de alimentos

Medidas de controle institucional

restrição	proposta na avaliação de risco ou no plano de intervenção	comunicada ao órgão responsável	implantada
uso de solo	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
uso água subterrânea	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
uso água superficial	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
consumo alimentos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
uso de edificações	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
trabalhadores de obras	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Medidas de remediação

bombeamento e tratamento oxidação química barreira física
 extração de vapores do solo (SVE) redução química barreira hidráulica
 air sparging barreiras reativas biorremediação
 biosparging lavagem de solo fitorremediação
 bioventing remoção de solo/resíduo biopilha
 extração multifásica recuperação fase livre atenuação natural monitorada
 descloração reductiva encapsulamento geotécnico outras
 tratamento térmico in situ cobertura de resíduo/solo contaminado sem medida de remediação

Medidas de controle de engenharia

adequação de projeto impermeabilização pavimentação outras



Diretoria de Avaliação de Impacto Ambiental

Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental

CETESB

dezembro/2019

Página 888 de 6285

Figura 8: Relatório da área contaminada. Fonte: CETESB (2019)

5.2. Investigação Preliminar

5.2.1. Histórico de contaminação

O histórico de contaminação do local foi investigado através das notícias e relatórios presentes em Diário do Litoral (2015), Força Sindical (2012) e do Termo de Ajustamento de Conduta - TAC, através da ACPO - Associação de Combate aos Poluentes.

As operações de fábricas de pesticidas organoclorados em Cubatão se iniciaram em 1965, com a sociedade firmada entre a empresa Clorogil e Rhône-Poulenc. A fabricação de solventes clorados foi desenvolvida em 1974, com a produção de pentaclorofenol e pentaclorofenato de sódio, conhecidos popularmente como “pó-da-china”; além de tetracloreto de carbono (CCl_4) e o tetracloroetileno (C_2Cl_4), denominada “TETRAPER”.

Quatro anos depois, em 1978, surgem as primeiras denúncias de problemas de saúde nos operários da unidade de produção do pentaclorofenol, com a morte de dois funcionários com quadros característicos de intoxicação aguda. No ano seguinte, devido às fortes pressões, a unidade foi desativada.

Entre 1982 a 1985, novas denúncias são veiculadas pela imprensa local, devido à disposição de resíduos tóxicos e contaminação da população. O Ministério Público paulista abre procedimentos investigatórios, que confirmam que o solo, as águas superficiais e subterrâneas e a cadeia alimentar (caranguejos, peixes, hortifrutigranjeiros) da região foram contaminados. Nos moradores da região do Quarentenário, no município de São Vicente, também afetada pelo descarte de hexaclorobenzeno (HCB), foram detectados até 4,095 μL de HCB no soro sanguíneo e até 29,03 μKg no leite materno, como indicou o Estudo Epidemiológico na População Residente na Baixada Santista em 2009. Ainda no mesmo período, ocorreu a ocupação dos locais de despejo clandestino por populações de baixa renda, em virtude da expansão imobiliária na região da área continental de São Vicente.

Em 1992, mais operários descobrem que estão intoxicados pelos poluentes da Rhodia, comprovado pela presença do hexaclorobenzeno no soro sanguíneo. Em dezembro deste ano, outro operário morre com suspeita de intoxicação pelos poluentes da Rhodia.

Em junho de 1993 a fábrica de solventes clorados é interditada, sendo celebrado em 1995 um Termo de Ajustamento de Conduta - TAC.

Em 2005 – A Rhodia interpelada judicialmente a Sanofi Aventis para assumir parte das despesas com os passivos socioambientais, inclusive o de Cubatão, porém a ação não foi

acolhida pela justiça. No mesmo ano o Brasil promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001, que proíbe a fabricação e o uso de várias substâncias tóxicas, em função do perigo imposto à saúde da população, entre elas o hexaclorobenzeno.

Em 2011 a empresa ainda não encontrou uma maneira eficaz de realizar a remediação e opta por fazer transferência do resíduo tóxico para outras regiões, como em Camaçari, na Bahia, configurando transferência de passivo ambiental.

Em 2015, a empresa recebeu nova multa da CETESB, como apurou o Diário do Litoral. “A contaminação continua ativa, a empresa continua contratando empreiteiras para cuidar do passivo da unidade e, conseqüentemente, contaminando mais trabalhadores, inclusive os com restrições sob ameaça de demissão. Eles (trabalhadores) estão inclusive tendo que assinar um termo para não conceder entrevista. Além disso, o TAC até hoje não foi cumprido. A Rhodia é que define quem merece tratamento e não uma junta médica”.

O Parque Ecológico do Perequê recebeu resíduos organoclorados irregularmente, onde foi mantido um depósito de material tóxico na margem esquerda do Rio Perequê. A área foi interdita entre 2001 e 2003 e desde então os níveis de contaminação são monitorados pela Rhodia e CETESB (ARAÚJO, 2017).

5.2.2. Principais atividades no entorno

Cubatão é um município marcado por atividades industriais, principalmente nos setores de siderurgia, petroquímica e fertilizantes. Sua expansão foi incentivada devido à localização da área, com proximidade ao porto de Santos e abundância de água e energia elétrica. A expansão desordenada no âmbito ambiental resultou em sérios problemas ambientais, tornando Cubatão uma das cidades mais poluídas do mundo (MENDES, 2018). Entre as principais empresas instaladas atualmente, destacam-se a Aga (gases), Carbocloro (química), Columbian Chemicals, Copebrás (química) e Cia. Siderúrgica Paulista – Cosipa (siderúrgica).

5.3. Investigação confirmatória e detalhada

As diretrizes do Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo (SANTOS *et al*, 2015) determinam que para realizar a investigação confirmatória deverá ser feita a coleta do solo e da água subterrânea. Recomenda-se a coleta de cerca de 1 Kg de solo em cada campo, em um perfil de 30 centímetros. Neste processo, deverá ser feita a caracterização granulométrica, determinação do pH, nutrientes, oxigênio, levantamento dos microrganismos presentes e a determinação do nível de contaminantes. As amostras foram coletadas por Araújo, em 2017, nos pontos indicados pela Figura 9.

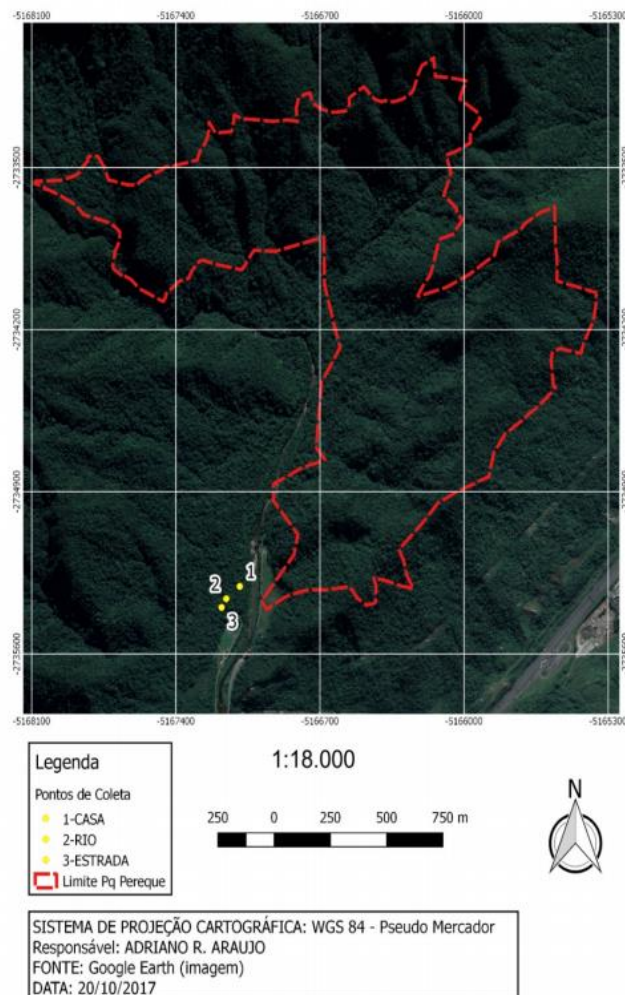


Figura 9: Localização de pontos de coleta, baseado no estudo de Araújo, 2017.

Em estudos pretéritos, como o de Araújo em 2017, que utilizou as mesmas diretrizes recomendadas, foi determinado que a granulometria do local é de textura franco-arenosa, com altos teores de matéria orgânica e alta umidade.

Profundidade (cm)	Areia (g kg ⁻¹)					total	Silte (g kg ⁻¹)	Argila (g kg ⁻¹)	Textura (USDA)
	muito grossa	grossa	média	fina	muito fina				
Amostra A									
0 - 30	56,44	133,41	171,47	240,95	91,05	693,32	171,48	135,20	franco-arenosa
Amostra B									
0 - 30	7,86	30,70	162,74	600,09	108,39	909,77	47,95	42,28	arenosa
Amostra C									
0 - 30	134,83	185,76	91,34	209,16	99,87	720,95	142,49	136,56	franco-arenosa

Figura 10: Resultado da granulometria do solo. Fonte: Araújo (2017)

Com base nos valores obtidos, Araújo determinou o fator de retenção ou retardamento dos contaminantes, que obteve como resultado $R_f = 104,3$ (valor adimensional). Dessa forma, o autor observou que a substância é pouco móvel, apresentando tendência de estar na matriz sólida do solo.

Tabela 4: Resultados da análise do solo da região.

Fonte: Araújo (2017) e CETESB (2012)

Parâmetros	Unidades	Valores
Densidade Aparente	g/cm ³	1,72
Porosidade Efetiva	%	10
Porosidade Total	%	31
TOC	%	0,40
Umidade	%	12

Ainda no mesmo trabalho, não foi observada a presença de fungos nos pontos de coleta, que pode ser justificado devido à alta incidência de radiação solar e pouca presença de vegetação de estágio secundário.

Em 1991 foi realizada inspeção na região, que identificou a presença de hexaclorobenzeno e pentaclorofenol em concentrações presentes no solo de até 2,65 g/Kg 463 µg/Kg, respectivamente, sendo que nas águas superficiais do Rio Perequê verifica-se que os valores de organoclorados elevam-se ao passar em frente à indústria, devido principalmente ao aporte de águas subterrâneas contaminadas (Souza, 2016)

Segundo Araújo (2017) e descrito no relatório de áreas contaminadas da CETESB (2019), a fonte de contaminação se encontra no Parque do Perequê, sob as coordenadas 23° 52'47,2"; 46°26'54,5". O transporte das substâncias contaminantes é realizado

principalmente devido à interpolação da substância no solo, e posteriormente nos aquíferos freáticos.

5.4. Avaliação e gerenciamento de risco

Os impactos causados pela Rhodia foram numerados em diversos artigos e estudos ao longo do tempo, como no Estudo Epidemiológico na População Residente na Baixada Santista (2009) e em relatórios produzidos pelo Instituto Adolfo Lutz (1994).

Os organoclorados, por serem compostos lipossolúveis, acumulam-se na gordura de organismos percorrendo a cadeia alimentar, causando os fenômenos de bioacumulação e biomagnificação. Em contato com o ser humano, as substâncias contaminantes podem ser facilmente introduzidas no organismo, seja pelas vias cutâneas, digestiva ou respiratória. Os sintomas de intoxicação variam de acordo com a dose de exposição e de cada produto, podendo ser classificada como aguda ou crônica, esta última causada pelo acúmulo gradual e que pode ser irreversível (FLORES et al, 2004).

Em 2009 foi elaborado um Estudo Epidemiológico na População Residente na Baixada Santista, que realizou um levantamento da exposição a contaminantes na região, incluindo a área de estudo, em Cubatão. Entre os resultados, foi observado na população local a prevalência de hipertensão arterial sistêmica de 25,4%, prevalência de doenças do sangue (anemias e leucopenias) de 3,7% e de doenças respiratórias em 20,7%. No leite materno foram encontrados HCB, DDE, DDE e HCH em todas as amostras analisadas. Ainda de acordo com o mesmo estudo, é possível afirmar que, devido ao seu caráter persistente, a substância permanece na circulação sanguínea mesmo depois de cessada a exposição, podendo causar febre, dor de cabeça e tontura, em casos mais graves levando a morte.

Em 1994 o Instituto Adolfo Lutz realizou análises em possíveis rotas de exposição humana aos organoclorados presentes no ambiente, conforme mostra a Tabela 5. Entre as espécies analisadas, o frango foi o que mostrou maior quantidade de HCB, com 980 µg/Kg, seguido pelo Chuchu, com 866,6 µg/Kg.

Tabela 5: Concentração de HCB em rotas de exposição. Fonte: Instituto Adolfo Lutz (1994)

Espécime Analisada	Concentração de HCB
Frango	980 µg/Kg
Mandioca	9,3 µg/Kg
Inhame	1,5 µg/Kg
Chuchu	866,6 µg/Kg
Banana	7,7 µg/Kg

De acordo com a Associação de Combate aos Poluentes, desde o início da contaminação, já foram contabilizadas 3 mortes de funcionários que trabalharam para a empresa e foram expostos aos organoclorados. Em 2012, novos exames foram realizados em seis trabalhadores que atuavam no desmonte e na remediação do local, e revelaram que eles estavam contaminados com HCB. Em entrevista ao site Força Sindical, Jeffer Castelo Branco, presidente da ACPO diz "É a terceira onda de contaminação da Rhodia na região. Claramente o TAC não foi cumprido.

Considerando o exposto, se faz necessário estabelecer medidas de intervenção para que os riscos sejam minimizados. Para isto, a remediação tem por objetivo reduzir os níveis do contaminante, mas também se faz necessário a retirada da população de locais de risco, até que o local seja devidamente recuperado. Todos os funcionários devem estar com os equipamentos de segurança adequados, garantindo proteção aos mesmos durante a realização das etapas.

5.5. Sistema de remediação

Como observado nas investigações acima, através do estudo de Araújo (2017), não existem fungos no local que possam ser utilizados para fazer a remediação de modo natural. Desse modo, este estudo se baseará na técnica de fitorremediação, utilizando espécies que se mostraram eficazes para as substâncias presentes.

Analisando o grau de contaminação encontrado por Souza (2016), obtem-se a seguinte situação dos contaminantes organoclorados, retratada na Tabela 6.

Tabela 6: Concentração de organoclorados encontrados no Parque do Perequê. Fonte: Souza (2016)

Substância	Valor encontrado	Valor de Prevenção	Situação
PCP	2650 mg/Kg	0,01 mg/kg	Necessita remediação
HCB	0,463 mg/Kg	0,02 mg/kg	Necessita remediação

De acordo com o Guia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (2014), são recomendadas cinco etapas para a definição das ações, sendo elas:

1. Caracterização ambiental e diagnóstico da área;
2. Caracterização preliminar da flora ocorrente na área;
3. Levantamento bibliográfico de espécies vegetais e técnicas adicionais fitorremediadoras dos contaminantes específicos;
4. Pesquisa para validação da fitorremediação sob as características da área;
5. Aplicação das fitotécnicas (*in situ*, *on site*, *ex situ*).

Como indicado pelo *Guia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas* (2014), existem alguns fatores que afetam a aplicação da fitorremediação e precisam ter uma análise inicial, sendo eles a permeabilidade do solo, umidade, pH, Carbono Orgânico Total (COT), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), tamanho da partícula e a volatilidade da substância. Por conta disso, Nalon (2008) recomendou que seja feita uma análise do solo, para a determinação das características. Caso se mostre necessário, é feita a manutenção periódica dos nutrientes do solo por adubação e calagem, para assegurar a germinação e desenvolvimento das plantas.

Para o início da remediação, cada espécie deve ser plantada no local onde foi detectada a presença do contaminante. De acordo com a Tabela 2, apresentada anteriormente, os estudos mostram que *Eucalyptus grandis* pode ser usada para o PCP e o *Hodeum vulgare* para o HCB, ambas espécies de rápido crescimento. Para a validação da técnica, a literatura preconiza a avaliação do experimento em escala de laboratório e piloto (*in situ*), a fim de avaliar se as plantas serão de fato capazes de promover a remediação dos contaminantes ou se serão necessárias medidas prévias para a sua aplicação. Em caso positivo, a recomendação

para o plantio é de 1.000 a 2.000 mudas por hectare, com espaçamento de 3x2 m ou 2x2 m. As mudas são plantadas em covas, as quais possibilitam um maior crescimento da planta quando feitas em tamanhos maiores, com dimensões de 40 cm para o diâmetro e 40 cm de profundidade. Também é aplicado tutoramento e coroamento, de forma a garantir a proteção e estabilidade das espécies.

Além disso, a irrigação é fundamental para o desenvolvimento das mudas, para isso é indicado que o plantio das mudas se inicie em época de chuvas, que para o município corresponde aos meses entre outubro e fevereiro, este último sendo o de maior valor, com com uma média pluviométrica de 339 mm, de acordo com o site de meteorologia Climate-Data. Na primeira etapa da irrigação, logo após o plantio, as covas recebem uma quantidade de água que seja suficiente até o ponto de saturação do solo, em que depois é realizada manutenção periódica.

As espécies escolhidas farão o processo de fitoestabilização, onde os contaminantes são imobilizados do solo por meio de sorção e precipitação na rizosfera. Caso apenas esta aplicação não seja eficaz, ela poderá ser combinada com outras técnicas. Em 2006, Nakawaga avaliou o efeito da adição de matéria orgânica em solos contaminados por organoclorados. No caso em questão, após o período de 90-270 dias de incubação com amostras aditadas com bagaço de cana-de-açúcar, foi concluído que houve estímulo da comunidade microbiana e de fungos, o que aumenta a efetividade e o tempo de remediação, fazendo com que a fitodegradação seja ativada.

De acordo com Briggs e com Pires (2003), a fitodegradação depende de características das plantas e condições ambientais, relacionadas diretamente ao logaritmo do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e à constante de acidez (pK_a). Dessa forma, a degradação é maior quando o $\text{Log } K_{ow}$ do pesticida varia de 0,5 a 3,0, sendo maior a absorção quando o valor de $\text{Log } K_{ow}$ é igual a 2,1, devido ao fluxo respiratório das plantas. Compostos que são mais hidrofóbicos, com $\text{Log } K_{ow} > 2,1$, ligam-se às membranas lipídicas das raízes antes de entrarem no xilema, como é o caso dos contaminantes, já que o PCP possui $\text{Log } K_{ow}$ igual a 3,56 e o HCB corresponde à 5,73.

5.6. Monitoramento

O monitoramento da área contaminada é de extrema importância, pois ele irá indicar a dinâmica e a interação do contaminante no meio físico, embasando as ações preventivas necessárias e avaliando se o desempenho está sendo alcançado (PLURAL, 2014). Depois de aplicado, o projeto deverá ter monitoramento periódico, até que se atinja condições para que a área esteja reabilitada, de acordo com os valores estipulados pela legislação local. No caso do Estado de São Paulo, a referência se dá através dos *Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no estado de São Paulo – 2016*, apresentados na Tabela 1.

As partes aéreas e sistemas radiculares das plantas devem ser monitoradas durante todo o projeto, a fim de verificar possíveis efeitos deletérios ocasionados pela contaminação. Também deverão ser realizadas coletas periódicas de tecidos vegetais, para verificar o nível de contaminante presente, e caso haja acúmulo considerável de contaminantes nos tecidos, é necessária a remoção do material e dar a ele destinação adequada, através de aterros controlados, por exemplo. (PLURAL, 2014).

De acordo com o *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB* e o *Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas*, deverão ser realizadas amostragens e análises químicas do solo, que seja representativo e demonstre que as plumas não oferecem mais riscos. A frequência de execução do monitoramento deve ser definida com base no ciclo hidrológico e pluviométrico da área de estudo, de modo que se possa garantir que não haverá elevação ou retorno de concentrações acima das concentrações máximas aceitáveis (CMA) em função das variações ao longo do ano, sendo o recomendado a duração mínima de dois ciclos hidrológicos completos.

Por fim, como as espécies são exóticas e possuem caráter de fitoestabilização, elas posteriormente serão removidas e encaminhadas a aterros controlados. O período exato de monitoramento deverá ser recomendado pela CETESB e será encerrado após o alcance dos valores de prevenção, definidos na Tabela 1.

5.7. Custo estimado e cronograma

Como mencionado nos capítulos anteriores, em 2018 a técnica de fitorremediação foi estimada por Zhao e colaboradores, que estabeleceram um custo de \$12-60/m², o que corresponde a aproximadamente R\$ 68-340/m², considerando a conversão atual de 5,66, observada em 28 de setembro de 2020. As mudas necessárias para o plantio custam em média R\$4,20 e podem ser obtidas em viveiros locais. Os demais custos com reparos do solo precisam ser estimados de acordo com a necessidade do local, através de visita presencial. Na Tabela 7, é indicado o cronograma de execução para o projeto.

Tabela 7: Cronograma de execução estimado

Ações	Ano 1												Ano 2													
	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	
Identificação da área	X																									
Avaliação Preliminar		X	X																							
Investigação Confirmatória			X	X																						
Investigação detalhada				X	X																					
Avaliação e gerenciamento de risco						X	X																			
Teste piloto							X	X																		
Plantio das espécies									X	X																
Monitoramento										X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

6. Considerações Finais

Conforme apresentado inicialmente, os procedimentos descritos no trabalho são teóricos, baseados em informações pré-existentes sobre o Parque Perequê e em pesquisas científicas sobre o tema, que demonstram que as técnicas utilizadas podem vir a ser úteis em uma possível remediação e assim mitigar os impactos existentes e futuros, garantindo o bem estar e saúde da comunidade e do ecossistema como um todo. É importante um estudo presencial da área, de modo completo, para averiguar todas as condições físico-químicas e a quantidade exata das substâncias presentes no solo, para assim aplicar a remediação de fato.

Em futuros trabalhos, pode ser avaliada a adição de micro-organismos no local, que em conjunto com as espécies indicadas, poderão fazer a degradação dos compostos e assim a remediação será mais bem sucedida.

A implantação de espécies exóticas, como citadas no trabalho, precisam de aprovação prévia da CETESB, sendo que o recomendado é que sejam implementadas espécies nativas, que além de realizarem a remediação, também farão a recomposição do local. Para isto, é necessário novos estudos e levantamentos florísticos, que indiquem espécies recomendadas para tal uso.

Com base no levantamento bibliográfico realizado, a técnica da fitorremediação se mostra uma promissora alternativa para o tratamento de áreas contaminadas, que podem ser recuperadas de modo menos agressivo e eficiente, com baixo custo e simplicidade na execução.

Por fim, ainda não necessários maiores estudos sobre o tema, principalmente no que diz respeito a tempo de remediação para as substâncias e espécies específicas, de modo que sejam mais bem compreendidas. Também podem ser realizados levantamentos de novas espécies potenciais, para assim aperfeiçoar e difundir a técnica da fitorremediação.

7. Referências

- ACPO - Associação de Combate aos Poluentes. **RHODIA CUBATÃO: Quarenta e Sete Anos Poluindo e Envenenando Ecossistemas e Pessoas**. ANEXO DA REPRESENTAÇÃO AO MPT Nº 120612. Disponível em: <http://www.acpo.org.br/tac/resumo_historico_rhodia.pdf>
- ALMEIDA, Luisa Lima. **Análise da degradação ambiental por pesticidas - Estudo de caso: Cidade de dois meninos**. 2017. 58 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Agrícola e Ambiental, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.
- ANSELMO, André Luis Faustino. **Fitorremediação de Solos Contaminados – O Estado da Arte**. Porto Alegre: Abepro, 2005.
- ARAUJO, Adriano Rodrigues de. **Um estudo de caso sobre a contaminação por pentaclorofenol e derivados no Parque do Perequê (Cubatão/SP)**. 2018. 126 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciências Ambientais, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2018.
- BRAGA, Alfésio Luís Ferreira. **Estudo Epidemiológico na População Residente na Baixada Santista – Estuário de Santos: Avaliação de Indicadores de Efeito e de Exposição a Contaminantes Ambientais**. Santos: Projeto Estuário Cnpq 2005/40266351 Unisantos • Cedec • Ibccf/ Ufrj • Neea – Fmusp • Ipen, 2009. 252 p.
- BUOSI, Daniela; FELFILI, Jeanine Maria. **Recuperação de áreas contaminadas por pesticidas organoclorados na cidade dos meninos, Município de Duque de Caxias, RJ**. Revista Árvore, Viçosa-MG, v. 28, n. 3, p. 465-470, 2004.
- CARREIRO, Lorena Mendes. **Risco de contaminação de solos e águas subterrâneas no estado do Maranhão por organoclorados: suscetibilidade de áreas de preservação**. 2016. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biodiversidade e Conservação, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2016.
- CETESB. **Áreas Contaminadas**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/>>
- CHULUUN, Buyan; IAMCHATURAPATR, Janjit; RHEE, Jae Seong. **Phytoremediation of Organophosphorus and Organochlorine Pesticides by Acorus gramineus**. Seoul: Environmental Technology Research, 2009.
- Climate-data.org. **Cubatão Clima**. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/sao-paulo/cubatao-4214/>>
- CUNHA, Alaine Santos. **Aplicação de técnicas químicas de remediação em áreas contaminadas por compostos organoclorados**. 2010. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Geologia Sedimentar e Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

FLORES, Araceli Verônica; RIBEIRO, Joselito Nardy; NEVES, Antonio Augusto; QUEIROZ, Eliana Lopes Ribeiro de. **Organoclorados: um problema de saúde pública**. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/asoc/v7n2/24690>>

GRADIN, Jacson. TECHIO, Jeonice Werle. **POTENCIAL DE FITORREMEDIAÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES DO BIOMA MATA ATLÂNTICA**. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 5., 2014, Belo Horizonte p. 1-4.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades e Estados - Cubatão**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/sp/cubatao.html>>

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. **Desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados com organoclorados: avaliação da tecnologia de remediação por dessorção térmica**. São Paulo: IPT, 2013. (Relatório Técnico 128 958-205)

KURASHVILI, Maritsa; ADAMIA, George; ANANIASHVILI, Tamar; AMIRANASVILI, Lia; VARAZI, Tamar; PRUIDZE, Marina; GORDEZIANI, Marlen; KHATISASHVILI, Gia. **Plants and Microorganisms for Phytoremediation of Soils Polluted with Organochlorine Pesticides**. World Academy Of Science, 2014. 3 p.

LITORAL, Diário do. **Cetesb aplica nova multa na empresa Rhodia de Cubatão**. 2015. Disponível em: <<https://www.diariodolitoral.com.br/cotidiano/cetesb-aplica-nova-multa-na-empresa-rhodia-de-cubatao/63255/>>

MORAES, Sandra Lúcia de; TEIXEIRA, Cláudia Echevengúá; MAXIMIANO, Alexandre Magno de Sousa. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o Gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: Ipt, 2014. 398 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Plano Nacional de Implementação - Convenção de Estocolmo**.

MONTONE, Rosalinda Carmela. **Bioacumulação e Biomagnificação**. Disponível em: <<http://www.io.usp.br/index.php/oceanos/textos/antartida/31-portugues/publicacoes/series-divulgacao/poluicao/811-bioacumulacao-e-biomagnificacao>>

NAKAGAWA, Lia Emi, ANDREA, Mara Mercedes de. **Efeito de alterações nas características do solo sobre a degradação de hexaclorobenzeno**. Rev. Bras. Ciênc. Solo [online]. 2006, vol.30, n.3 [cited 2020-07-28], pp.575-582.

NALON, Luciana. **Potencial do eucalipto na fitorremediação de um solo contaminado por chumbo**. 2008. xiv, 94 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2008.

PIRES, F.R. et al. **Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. Planta daninha**. 2003, vol.21, n.2 [cited 2020-07-28], pp.335-341.

PLURAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas.** Plural, 2015. 154 p.

RISSATO, Sandra Regina; GALHIANE, Mário Sergio; FERNANDES, João Roberto; GERENUTTI, Marli; GOMES, Homero Marques; RIBEIRO, Renata; ALMEIDA, Marcos Vinícius de. **Evaluation of Ricinus communis L. for the Phytoremediation of Polluted Soil with Organochlorine Pesticides.** Hindawi, 2015.

SANTOS, Alecsandra; COSTA, Graziela da Silva; ZAMORA, Patricio Peralta. **Remediação de solos contaminados por processos fenton: uma revisão crítica.** 2017. Quím. Nova, São Paulo, v. 40, n. 3, p. 327-333, 2017.

SANTOS, Edson; UNGARI, Helio Cesar Nascimento; SANTOS, Matilde Barga dos. **Principais técnicas de remediação e gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos no estado de São Paulo.** 2008. 129 f. Monografia (Especialização) - Curso de Gestão Ambiental, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SANTOS, Raphael David dos; SANTOS, Humberto Gonçalves dos; KER, João Carlos; ANJOS, Lúcia Helena Cunha dos; SHIMIZU, Sérgio Hideiti. **Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo.** Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015. 102 p.

SILVA, Renan Finamore Gomes da. **GESTÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS E CONFLITOS AMBIENTAIS: O CASO DA CIDADE DOS MENINOS.** 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, Ricardo Ribeiro da. **Biorremediação de solos contaminados com organoclorados por fungos basidiomicetos em biorreatores.** 2009. 187 f. Tese (Doutorado) - Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente, Instituto de Botânica, São Paulo, 2009.

SINDICAL, Força. **Cubatão (SP): Fábrica da Rhodia, desativada, contamina funcionários.** 2012. Disponível em: <<https://fsindical.org.br/saude-e-seguranca/cubatao-sp-fabrica-da-rhodia-desativada-contamina-funcionarios/>>

SOARES, Andressa da Cunha. **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO NORFLOXACINO PELA REAÇÃO DE FOTO – FENTON.** 2019. 36f. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharel em Química, Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2019.

SOUZA, José Fernando Vidal de. **REPARAÇÃO DE DANOS CAUSADOS POR CONTAMINAÇÃO DE ORGANOCLORADOS: O CASO RHODIA CUBATÃO-SP.** Conpedi Law Review, 2016. 22 p.

TAVARES, Silvio Roberto de Lucena. **Técnicas de Remediação.** Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/100359/1/Cap-2Livro-CA-Silvio-Tavares.pdf>>

TIRLONE, Carlos Eduardo. **Avaliação dos procedimentos para definição dos responsáveis pela execução de investigação e remediação nos casos de contaminação do solo e água subterrânea**

no Estado de São Paulo. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

VASCONCELLOS, Maria Cristina; PAGLIUSO, Débora; SOTOMAIOR, Vanessa Santos.
Fitorremediação: Uma proposta de descontaminação do solo. Dsd: Estud. Biol., Ambiente Divers, 2012.

ZHAO, Jinghan. **Phytoremediation of Pesticide Residues in Southwestern Ontario.** 2018. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Environmental Engineering, The University Of Guelph, Ontario, 2018.