

**PLANO DE EMERGÊNCIA A
DERRAMES DE HIDROCARBONETOS
E OUTRAS SUBSTÂNCIAS NOCIVAS
DO PORTO DO FORNO**

**ANEXO 15
TÉCNICAS COMPLEMENTARES DE
COMBATE A DERRAMES DE
HIDROCARBONETOS**

ÍNDICE

1.	UTILIZAÇÃO DE ABSORVENTES	3
1.1.	CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
1.2.	ABSORVENTES A GRANEL	4
1.3.	BARREIRAS ABSORVENTES, ALMOFADAS, ROLOS E PLACAS	5
1.4.	SISTEMAS DE RECOLHA.....	6
1.5.	USO DE ABSORVENTES NAS PRAIAS.....	7
1.6.	DERRAMES DE HIDROCARBONETOS (EM ÁGUAS SUJEITAS A CORRENTES)	7
1.7.	DERRAMES EM DOCAS E PORTOS	8
1.8.	RECOLHA E ELIMINAÇÃO	8
2.	UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS GELIFICANTES.....	9
3.	UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS DESEMULSIFICANTES	10
4.	BIOREMEDIÇÃO	11
4.1.	OS MICRORGANISMOS	11
4.2.	OS NUTRIENTES	11
4.3.	AS CONDIÇÕES AMBIENTAIS.....	12
4.4.	OS PRODUTOS DERRAMADOS	13
4.5.	MECANISMO	13
4.6.	EXPERIÊNCIAS LABORATORIAIS E NO TERRENO	14
4.7.	FUTURO: VANTAGENS E DESVANTAGENS	17
4.8.	CONCLUSÕES	18
5.	AGLUTINAÇÃO.....	19
6.	QUEIMA CONTROLADA	20
6.1.	INTRODUÇÃO	20
6.2.	EQUIPAMENTOS	21
6.3.	RESULTADOS.....	23
7.	AFUNDAMENTO	24
8.	BIBLIOGRAFIA	25

1. UTILIZAÇÃO DE ABSORVENTES

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os absorventes são produtos que proporcionam tanto a fixação quanto a aglomeração dos hidrocarbonetos flutuantes na superfície da água, os quais continuam flutuando após estarem impregnados devido à sua baixa densidade.

Atuam tanto por absorção quanto por adsorção. A **absorção** ocorre quando uma substância, neste caso os hidrocarbonetos, penetram no interior de outra; a **adsorção**, por outro lado, ocorre quando uma substância é atraída e adere à superfície de outra.

Regra geral, estes materiais não desempenham o papel principal nas operações de limpeza de grandes derrames de hidrocarbonetos, sendo neste caso normalmente usados na fase final de limpeza para remoção dos hidrocarbonetos em áreas inacessíveis aos recuperadores.

A capacidade de adsorção de um material depende da extensão da superfície à qual os hidrocarbonetos podem aderir. Quanto maior a área, maior será a sua capacidade de adsorção. Por outro lado, os absorventes funcionam por ação capilar e, portanto, quanto mais porosa for a substância, maior a possibilidade dos hidrocarbonetos penetrarem nos seus capilares. Contudo, esta capacidade está intimamente relacionada com a densidade e viscosidade dos hidrocarbonetos derramados.

O uso de absorventes flutuantes para aplicação em derrames de hidrocarbonetos constitui uma técnica eficiente, muito utilizada em terra e nos portos, para recolher pequenos derrames.

Existem produtos baratos que podem ser usados, como por exemplo, serragem, palha ou tiras de pano, como utilização rápida para aglomerar pequenas poluições nos portos e fazer a sua recolha com redes ou vertedouros.

Contudo, é preferível o uso de produtos específicos com propriedades oleofílicas (capacidade de atrair os hidrocarbonetos) e hidrofóbicas (capacidade de repelir a água).

O uso de absorventes no mar, para facilitar a recolha de grandes quantidades de hidrocarbonetos derramados, gera problemas técnicos e logísticos relacionados tanto com as características dos absorventes como com o método de aplicação. O tratamento de um grande volume de hidrocarbonetos poderá requerer o uso de uma quantidade considerável de absorvente, o qual terá de ser previamente fornecido, armazenado, transportado para o local do acidente e aplicado, e recolhido depois de misturados com os hidrocarbonetos e finalmente eliminado.

Sendo as quantidades de absorventes necessárias para tratamento de grandes derrames tão elevadas, estes produtos apenas são considerados para tratamento de poluições médias ou pequenas (poucas dezenas de toneladas ou toneladas). Nestes casos, os absorventes tanto podem ser usados na costa, nas praias, como na recolha de produtos provenientes da limpeza de rochas.

1.2. ABSORVENTES A GRANEL

Em geral, os absorventes agrupam-se em três classes:

- Materiais minerais (tratados para se tornarem oleofílicos): perlite expandida, vermiculite, etc.
- Materiais de origem vegetal ou animal (tratados ou não): serragem, aparas e fibras de madeira, palha de trigo, sabugo de milho, detritos de couro, etc.
- Materiais polímeros de síntese (produtos manufacturados, produtos de recuperação e subprodutos industriais): poliestireno, poliuretano, polipropileno, pó de borracha, resinas epóxicas, etc.



Figura 1 – Absorventes a Granel

As principais propriedades que os absorventes a granel devem possuir são:

- Flutuabilidade;
- Seletividade hidrocarbonetos/água (função das suas propriedades oleofílicas e hidrofóbicas);
- Capacidade de absorção;
- Consistência dos aglomerados;
- Possibilidade de reutilização;
- Métodos de eliminação.

As fichas técnicas dos fabricantes fornecem informações necessárias.

A sua densidade varia entre 0,04 e 0,3 e a capacidade de absorção, varia em função das características do absorvente e do tipo de hidrocarbonetos, na razão de uma parte de absorvente para 0,5 a 25 partes de hidrocarbonetos derramados.

O preço do produto pode ser um fator importante a se levar em consideração, mas não devemos menosprezar a sua eficácia, a sua facilidade de aplicação, a sua não toxicidade para o meio marinho, quantidades a serem utilizadas e métodos de eliminação.

Os resultados no mar, no caso de grandes derrames, muitas vezes não são satisfatórios, colocando problemas de aplicação e recolha. Na aplicação usam-se com frequência equipamentos de projeção por ar.

Alguns materiais, como a serragem e a turfa, têm como inconveniente, após impregnados, o fato de tenderem a afundar, criando problemas adicionais.

Como exemplo, o ocorrido durante o acidente com o derrame do "TORREY CANYON" em que foram utilizadas 20.000 toneladas de serragem e aparas de madeira que acabaram afundando ou chegando às praias.

A utilização deste tipo de produtos causam problemas sérios na recolha e eliminação.

A eficiência da recolha de hidrocarbonetos através de absorventes de origem mineral é ligeiramente superior à dos produtos naturais e varia entre 4 a 8 vezes o seu próprio peso. São, via de regra, produtos muito leves e, portanto, a sua distribuição às vezes se torna difícil pela ação do vento.

Outras desvantagens são as irritações no sistema respiratório por inalação da poeira (o que recomenda o uso de máscaras) e a sua persistência no meio ambiente (não biodegradável) o que implica na sua recolha completa.

Os absorventes sintéticos, usados normalmente sob a forma de espumas ou fibras, oferecem uma elevada eficiência de recolha.

Os absorventes de espuma sintética são os mais eficazes (poliuretano, por exemplo) e independe da viscosidade dos hidrocarbonetos. A espuma de poliuretano é obtida no local pela mistura de dois líquidos que se expandem.

Os absorventes de fibras sintéticas são os de maior eficácia com hidrocarbonetos de elevada viscosidade.

Os absorventes de origem vegetal, tais como as fibras celulósicas, são eficazes para uma vasta gama de hidrocarbonetos, com viscosidades de até 1500 Redwood, com uma capacidade de absorção de 5 a 10 vezes o seu peso, não são tóxicos, de fácil manuseamento e a sua eliminação pode ser feita por incineração ou por queima controlada (tipo de produto recolhido e pequenas quantidades).

1.3. BARREIRAS ABSORVENTES, ALMOFADAS, ROLOS E PLACAS

Existem produtos absorventes manufaturados sob a forma de barreiras, almofadas, rolos e placas que podem ser utilizados para a contenção e/ou recolha de pequenos derrames de hidrocarbonetos, ou na fase final de operações de limpeza de grandes derrames depois de efetuada a sua recolha por outros meios.

Estes produtos, sendo mais fáceis de utilizar do que os pós e as partículas finas, no entanto, tem uma eficácia limitada em relação aos hidrocarbonetos pesados (absorção lenta), além do que, os seus custos são bastante elevados para uso

em grandes derrames. Contudo, os rolos e placas em polipropileno são capazes de absorver os hidrocarbonetos até 25 vezes o seu próprio peso, dada a relação área/peso.



Figura 2a

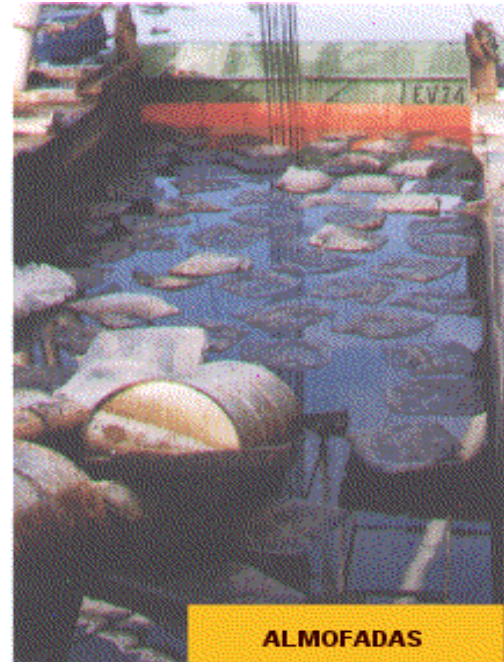


Figura 2b



Figura 2c

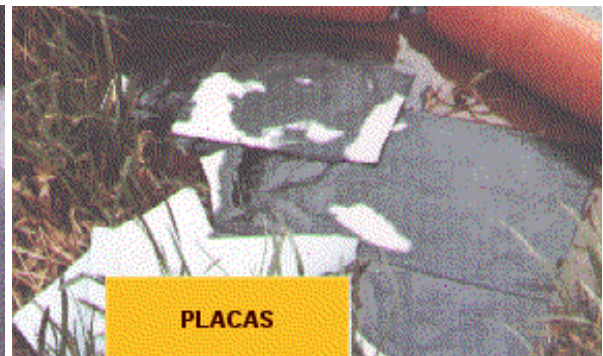


Figura 2d

Figura 2 – Barreiras Absorventes, Almofadas, Rolos e Placas

1.4. SISTEMAS DE RECOLHA

Os sistemas para recolha de absorventes saturados de hidrocarbonetos no caso de grandes derrames no mar têm sido desenvolvidos apenas recentemente e, por esse fato, são ainda escassos.

Recentemente foi desenvolvido pelo IFP (Instituto Francês do Petróleo) um sistema constituído por uma rede rebocada em forma de saco e provida de uma abertura de cerca de 20 metros, capaz de recolher entre 2 e 8 m³ do produto.

Contudo, ainda que o sistema seja eficaz, traz alguns problemas, pois a manobra se torna difícil devido ao seu peso.

1.5. USO DE ABSORVENTES NAS PRAIAS

O uso destes produtos tem sido também estudado nos seguintes casos:

- Tratamento de derrames de hidrocarbonetos em praias de areia com intenção de facilitar a recolha.
- Fixação dos hidrocarbonetos liberados durante as operações de limpeza das praias e das rochas.

Em ambos os casos os resultados obtidos não são, muitas vezes, completamente satisfatórios, devido às dificuldades na sua aplicação, ante à aderência dos hidrocarbonetos na areia.

Portanto, o seu uso deve ser restrito às situações para as quais outros métodos de recolha mais comuns apresentam fracos resultados ou sejam de natureza impraticável e também para obter a fixação dos hidrocarbonetos, melhorando assim a sua flutuabilidade e facilitando a recolha.

1.6. DERRAMES DE HIDROCARBONETOS (EM ÁGUAS SUJEITAS A CORRENTES)

Os derrames nesta situação são os de mais difícil resolução, em especial em rios com correntes fortes ou condições de vento excessivas.

Existem duas prioridades:

- Identificação da fonte poluidora e, se possível, a sua eliminação ou isolamento.
- Contenção dos hidrocarbonetos.

Se o derrame não puder ser interrompido, devem ser lançadas barreiras absorventes junto à sua origem.

Muitas vezes será necessário colocar uma barreira absorvente após a primeira para atuar como reforço.

Também pode ser conveniente a colocação de barreiras convencionais com suficiente calado para impedir a passagem dos hidrocarbonetos. Estas devem ser montadas após as barreiras absorventes, em relação ao sentido do fluxo da corrente. Também poderá haver necessidade de se utilizar rolos, placas, etc., para reduzir a quantidade de produtos ainda existentes na água.

1.7. DERRAMES EM DOCAS E PORTOS

Nestes casos é recomendável o uso de barreiras absorventes e de produtos à base de fibras soltas ou polímeros de síntese. Para situações envolvendo cargas e descargas de hidrocarbonetos nos portos, também pode ser conveniente o uso simultâneo de barreiras convencionais.

Em cantos de docas, cais, escadas, convés de navios e casas de máquinas, as barreiras e fibras soltas, rolos e placas são realmente eficazes, ainda que no último caso se deva usar almofadas para impedir a obstrução dos circuitos de esgotos.

1.8. RECOLHA E ELIMINAÇÃO

Após a recolha dos absorventes saturados com hidrocarbonetos em sacos plásticos, estes devem ser fechados e enviados para local previamente determinado para armazenagem intermediária, tendo em vista a sua eliminação posterior.

Por regra, estes resíduos devem ser incinerados em instalações adequadas ou sujeitas a queima controlada (por tipo do produto recolhido e em pequenas quantidades), nunca devendo ser despejados em valas, lixeiras ou outro tipo de terreno, devido aos problemas de infiltração no solo e consequente contaminação das camadas freáticas.

Durante a queima controlada ou incineração da maioria dos absorventes não se verifica a liberação de gases tóxicos. Os únicos gases que são liberados, são os resultantes da combustão dos próprios hidrocarbonetos.

Alguns tipos de absorventes impregnados de hidrocarbonetos podem voltar a ser utilizados após terem sido completamente espremidos.

2. UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS GELIFICANTES

Com o objetivo de coagular ou solidificar os hidrocarbonetos, para auxiliar a sua recolha posterior, é possível utilizar formulações líquidas.

A gelificação é obtida criando no interior da película de hidrocarbonetos uma rede sólida de três dimensões, na qual os hidrocarbonetos são retidos.

A rede sólida pode ser obtida a partir:

- da reação térmica entre dois componentes usados puros ou diluídos; ou
- da pulverização de um produto diluído num solvente, o qual é então eliminado por evaporação ou diluição parcial na água do mar.

Devido a eventuais interações com a água do mar e a necessidade de uma difusão dos componentes na película dos hidrocarbonetos, somente alguns produtos são adequados para os hidrocarbonetos flutuando na água.

Para a seleção dos produtos adequados poderão ser realizadas experiências laboratoriais recorrendo a um método similar ao usado para os absorventes.

Após vários ensaios foi selecionado um agente gelificante e testado com êxito no mar.

Verifica-se, no entanto, que o seu custo é muito elevado para as grandes quantidades necessárias (aproximadamente 30% da quantidade de hidrocarbonetos).

Atualmente está sendo desenvolvido um novo produto menos dispendioso, sendo que as quantidades exigidas, são cerca de 30 a 50% do total de hidrocarbonetos, em função da sua natureza e do modo de utilização.

O produto inclui dois componentes: um polímero e um agente aglutinador que podem ser pulverizados separadamente (duas mangueiras), sendo que é excluída a utilização do sistema usual de pulverização de dispersantes.

Estes produtos são pouco utilizados devido às grandes quantidades necessárias, como também à dificuldade de mistura com hidrocarbonetos. Portanto, o seu uso deve ser limitado a pequenas poluições costeiras ou portuárias.

3. UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS DESEMULSIFICANTES

Estes produtos, constituídos por tensioativos em solventes, servem para auxiliar o processo de recolha. Revelam-se, no entanto, pouco eficazes sobre emulsões de detritos viscosos e petróleos brutos muito asfálticos e são inoperantes em emulsões envelhecidas.

4. BIOREMEDIAÇÃO

Nos últimos anos tem-se dado importância ao que se poderá chamar de métodos biológicos de combate à poluição por hidrocarbonetos. Por serem compostos químicos que existem livremente na natureza, os hidrocarbonetos podem ser **biodegradados** por uma vasta gama de microrganismos (particularmente bactérias e fungos), sendo convertidos em dióxido de carbono e água. A biodegradação natural dos hidrocarbonetos pode ser acelerada pela **bioremediação** - processo pelo qual se adicionam elementos nutritivos e/ou microrganismos ao meio a ser descontaminado.

4.1. OS MICRORGANISMOS

Certas enzimas produzidas pelos microrganismos podem atacar as moléculas dos hidrocarbonetos, originando a sua degradação. Em todo o globo existem cerca de 70 gêneros conhecidos como capazes de degradar os hidrocarbonetos. No entanto, eles não degradam todos os tipos de hidrocarbonetos, ou seja, cada gênero apenas degrada 2 ou 3 tipos diferentes de hidrocarbonetos.

TABELA 1 - PRINCIPAIS GÊNEROS DE BACTÉRIAS E FUNGOS QUE DEGRADAM HIDROCARBONETOS

Bactérias *Achromobacter, Acinetobacter, Actinomyces, Aeromonas, Alcaligenes, Arthrobacter, Bacillus, Beneckea, Brevebacterium, Coryneforms, Erwinia, Flavobacterium, Klebsiella, Lactobacillus, Leucothrix, Moraxella, Nocardia, Peptococcus, Pseudomonas, Sarcina, Spherotilus, Spirillum, Streptomyces, Vibrio, Xanthomyces*

Fungos *Allescheria, Aspergillus, Aureobasidium, Botrytis, Candida, Cephaiosporium, Cladosporium, Cunninghamella, Debaromyces, Fusarium, Gonytrichum, Hansenula, Helminthosporium, Mucor, Oidiodendrum, Paecylomyces, Phialophora, Penicillium, Rhodosporidium, Rhodotorula, Saccharomyces, Saccharomyces, Scopulariopsis, Sporobolomyces, Torulopsis, Trichoderma, Trichosporon*

Se não existirem microrganismos no local estes podem ser adicionados para promover a bioremediação – *bioamplificação* -, podem ser provenientes de culturas de crescimento de outros locais contaminados ou organismos geneticamente manipulados para degradar hidrocarbonetos. Os microrganismos normalmente são adicionados com a ajuda de agentes biosurfactantes ou bioemulsificadores.

4.2. OS NUTRIENTES

Os microrganismos necessitam dos nutrientes para sobreviver e para produzirem as enzimas que lhes permitam degradar os hidrocarbonetos. Os requisitos nutricionais variam de gênero para gênero, mas regra geral todos os microrganismos necessitam de nitrogênio, fósforo e carbono.

O carbono é o elemento estrutural básico para todas as formas de vida e é necessário em quantidades maiores do que os outros elementos, constituindo uma importante fonte de energia devido às ligações de grande energia que estabelece em inúmeros compostos. Os requisitos nutricionais de carbono e nitrogênio são de 10:1 e de carbono e fósforo são de 30:1.

O nitrogênio é encontrado em proteínas, enzimas, compostos celulares e ácidos nucléicos dos microrganismos. A maior parte dos microrganismos necessita de formas fixas de nitrogênio, tais como nitrogênio amino orgânico, íons amônia ou nitrato, por não conseguirem utilizar o nitrogênio molecular. Essas formas de nitrogênio podem ser escassas em alguns ambientes, fazendo com que o nitrogênio seja um fator limitador do crescimento de populações microbianas.

O fósforo é necessário nas membranas (fosfolipídios), ATP (fonte de energia da célula) e para ligar ácidos nucléicos.

Quando o meio não possui nutrientes suficientes estes podem ser adicionados – *bioestimulação* –, normalmente utilizam-se soluções fertilizantes contendo nitrogênio e fósforo. Em relação ao carbono este normalmente não constitui um fator limitante, devido, sobretudo à própria natureza do produto a ser degradado.

Os nutrientes podem ser adicionados com ou sem agentes superficiais ativos (biosurfactantes). Um composto muito utilizado nestes processos é o INIPOL EAP22, que é uma microemulsão oleofílica contendo uma solução de ácido oléico e fosfatolauryl. Tem 2 efeitos no hidrocarboneto: (1) aparentemente ajuda na prevenção da formação de emulsões água-no-óleo, reduzindo a viscosidade do óleo e a tensão intersuperficial, e (2) encoraja a biodegradação do petróleo fornecendo nutrientes.

4.3. AS CONDIÇÕES AMBIENTAIS

Como a bioremediação é predominantemente um processo oxidativo, as enzimas do microrganismo catalisam a inserção do oxigênio nos hidrocarbonetos permitindo que a molécula seja consumida pelo metabolismo celular. Este elemento é um dos mais importantes requisitos na biodegradação dos hidrocarbonetos. A principal fonte de oxigênio é a atmosfera, e a ação das ondas e das marés favorece a bioremediação, pois aumenta a disponibilidade de oxigênio na água.

Normalmente existe oxigênio suficiente no meio para que este não constitua problemas. Mas, quando o meio é pobre em oxigênio, pode-se proceder à sua aerificação permitindo que a biodegradação ocorra. O principal mecanismo de degradação dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos envolve oxigênio molecular ou oxigenases. Cálculos teóricos demonstraram que 3.5g de hidrocarboneto podem ser oxidados por cada grama de oxigênio.

A água é outro elemento necessário aos microrganismos, por fazer parte de uma grande porção do citoplasma celular, portanto, a maior parte das reações enzimáticas ocorrem em solução e, ainda por ser necessária ao transporte dos

materiais para o interior das células. A água pode ser um fator limitante na bioremediação de hidrocarbonetos em terra.

Outros fatores importantes para a biodegradação são a pressão, a salinidade e o pH, os quais não constituem problema caso existam populações de microrganismos no ambiente natural, o que é muito bom, pois é difícil controlar esses fatores no meio ambiente.

A temperatura também tem de ser levada em consideração, apesar de se saber que a biodegradação ocorre em uma grande gama de temperaturas. No entanto, se a temperatura for muito baixa poderá constituir um problema, pois as moléculas movem-se mais devagar, o que por vezes impede a ocorrência das reações. Geralmente a taxa das reações enzimáticas duplica para cada aumento de 10°C na temperatura.

4.4. OS PRODUTOS DERRAMADOS

A concentração e o tipo de poluentes também influenciam a biodegradação. Se a concentração for muito elevada poderá reduzir a quantidade de oxigênio, água e nutrientes disponíveis, o que conduzirá a um ambiente desfavorável para os microrganismos degradarem os hidrocarbonetos.

Após serem introduzidos no meio marinho, os hidrocarbonetos sofrem uma série de transformações que vão alterar as suas características físicas e químicas, que por sua vez têm influência no sucesso ou não da bioremediação.

Por exemplo, os microrganismos só conseguem atacar os hidrocarbonetos em contato com a água, porque quando eles se emulsionam na água, aumenta a superfície disponível para a atividade dos microrganismos. Ao contrário, as emulsões de água-em-óleo tipo mousse de chocolate (que se formam, passado algum tempo do derrame e quando a maior parte dos compostos voláteis do cru já se evaporaram) são menos degradáveis, sendo mais difícil fornecer oxigênio e nutrientes nestes casos.

4.5. MECANISMO

O cru contém centenas de componentes individuais e a sua composição varia com a sua origem. O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, mas pode ser fracionado em quatro grandes grupos: os saturados (alcanos de cadeias lineares e ramificadas, compostos alicíclicos) e os insaturados (alcanos encontrados, sobretudo em produtos refinados de petróleo); os aromáticos (incluindo os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos); os asfaltenos (misturas de fenóis, ácidos gordos, cetonas, ésteres e porfirinas); e as resinas e compostos polares.

Os alcanos são os compostos mais rapidamente degradados, seguidos dos alcanos ramificados, dos alcenos, dos aromáticos de baixo peso molecular e dos cicloalcanos. As resinas e os asfaltos são degradados muito lentamente.

Como já foi dito, a biodegradação consiste num processo oxidativo, após o qual os compostos oxigenados serão sucessivamente degradados até se obter, caso a degradação seja completa, dióxido de carbono e água. Dá-se então um processo de mineralização: quase todo o carbono oxidado é transformado em carbono mineralizado, e parte desse carbono é utilizado pelos microrganismos para se multiplicarem e produzirem biomassa que necessita entre outras coisas de nitrogênio e fósforo:



4.6. EXPERIÊNCIAS LABORATORIAIS E NO TERRENO

Várias experiências têm sido desenvolvidas, tendo por base, esclarecer qual o potencial da bioremediação como uma técnica de resposta a derrames de hidrocarbonetos; em que medida a bioremediação acelera os processos naturais de biodegradação e quais os fatores que a influenciam (composição química e estado físico do hidrocarboneto, concentração do hidrocarboneto, interações hidrocarboneto-microrganismo, temperatura, oxigênio, nutrientes disponíveis, salinidade, anteriores exposições dos microrganismos aos hidrocarbonetos, pH, etc.).

As experiências efetuadas no campo visam testar as técnicas desenvolvidas em laboratório e adaptá-las aos diferentes ambientes, procurando ainda determinar a taxa de bioremediação que se poderá esperar em cada caso. Existem já alguns protocolos de procedimento definidos (Protocolo experimental), para avaliar a eficácia dos processos de bioremediação, que resultaram da colaboração entre laboratórios europeus.



Figura 3 – Experiência no Campo

Foram feitas experiências de bioremediação após o acidente com o *Amoco Cadiz* na França (1978), mas não se chegou a resultados conclusivos.

Os peritos norte-americanos viram o acidente com o *Exxon Valdez*, no Alaska (1989), como um verdadeiro laboratório experimental, tendo este acidente constituído o primeiro trabalho de campo que mais informações técnicas forneceu acerca da bioremediação.

O produto derramado no Alaska pelo *Exxon Valdez*, *Prudhoe Bay Oil*, tinha diferentes taxas de decomposição consoante às condições ambientais e, como foram encontrados no local do derrame numerosos microrganismos capazes de degradar os hidrocarbonetos, concluíram ser desnecessário a introdução de mais microrganismos.

Após terem tomado conhecimento das condições ambientais e de terem encontrado a melhor forma de controla-las, fizeram uma série de testes em cerca de 74 milhas de costa, os quais permitiram concluir que os resultados da biodegradação poderiam ser aumentados 3 a 4 vezes com a ajuda da bioremediação. O que quer dizer que um derrame de hidrocarbonetos que levaria de 5 a 10 anos para ser degradado, poderá ser degradado no mínimo entre 2 a 5 anos.



Figura 4 – Aplicação de Nutrientes para Acelerar a Biodegradação Natural do Hidrocarboneto. Operações de Combate à Poluição Causada pelo Exxon Valdez (1989)

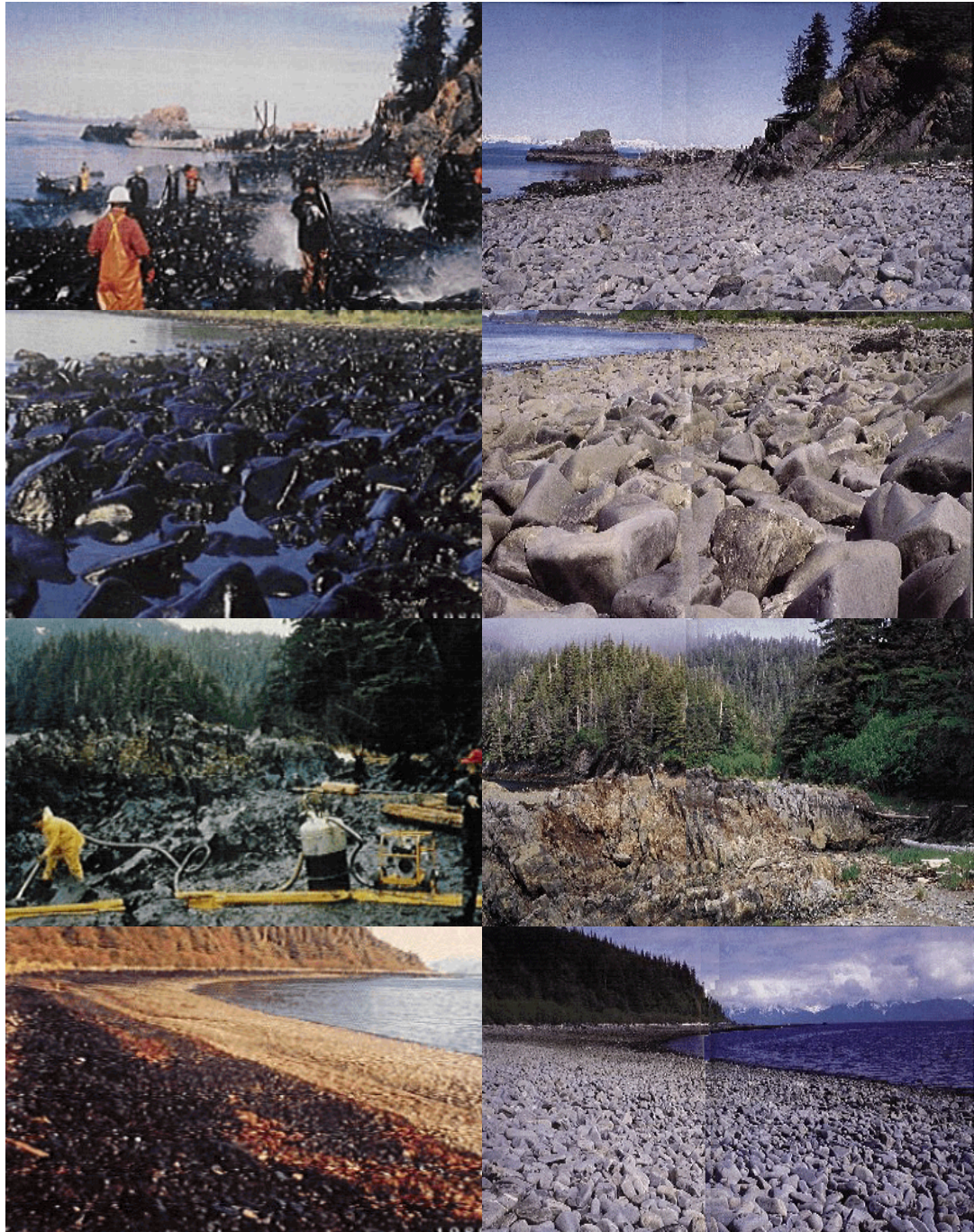


Figura 5 – Esquerda: Locais Contaminados Após o Derrame Causado pelo Exxon Valdez (1989); Direita: Os Mesmos Locais Após a Limpeza, Pela Técnica da Bioremediação (1992)

Quando ocorreu o incidente com o *Sea Empress*, nas Ilhas Britânicas (1996), também foram testadas técnicas de bioremediação: a melhoria das condições favoráveis, à ocorrência natural de bactérias, a bioestimulação através da introdução de uma solução fertilizante (uma vez por semana) e da adição lenta de nutrientes. Estas ações demonstraram que a biodegradação foi significativamente estimulada em comparação com locais de controle não tratados.

4.7. FUTURO: VANTAGENS E DESVANTAGENS

A utilização da bioremediação é atrativa, mas a sua utilização prática é restrita. Em particular, o processo continua a ser muito lento para prevenir que a maioria dos derrames atinjam as costas, apesar de melhorar a taxa de degradação de manchas flutuantes.

As experiências laboratoriais em terra conseguem apresentar resultados satisfatórios devido ao fato de ser possível controlar os fatores físicos, químicos e biológicos que afetam a bioremediação. Contudo, a sua utilização na costa apresenta dificuldades em obter o mesmo nível de controle desses fatores no ambiente marinho.

O oxigênio necessário para a biodegradação ocorrer só está disponível na interface hidrocarbonetos-água e não nos hidrocarbonetos em si. Conseqüentemente, quando este processo for aplicado, a quantidade de produto degradado será maior se os hidrocarbonetos forem dispersados na água ou distribuídos sobre os sedimentos. A bioremediação é, portanto, desaconselhada para remover grandes quantidades de hidrocarbonetos e só deverá ser considerada onde a concentração de hidrocarbonetos for baixa e como técnica final de descontaminação. Em praias muito contaminadas, primeiro, deverá se fazer a remoção do produto antes da bioremediação poder ser aplicada.

Em qualquer dos casos, a capacidade da bioremediação é limitada, já que alguns dos complexos componentes do hidrocarboneto, poderão permanecer total ou parcialmente não degradados. Por exemplo, as resinas e os asfaltos se degradam muito devagar.

A bioestimulação ou bioamplificação em ambientes sensíveis tais como mangues e planícies lodosas, podem causar danos físicos e biológicos inesperados. Um excesso na bioestimulação poderá provocar alterações irreparáveis na natureza destas áreas, alterando o equilíbrio natural das espécies e encorajando o crescimento de novas espécies vegetais. Os produtos de bioremediação deverão ser aplicados com cuidado e os métodos utilizados deverão ser definidos em função dos ecossistemas presentes e dos poluentes, individualmente para cada caso de contaminação.

O sucesso da bioremediação foi atingido em terra, mas as evidências não são conclusivas no que diz respeito à sua utilização em alto mar. Todavia, é possível que a bioremediação venha a ter um papel importante em situações onde os níveis de nutrientes estão seriamente reduzidos.

Este método não é apenas utilizado após derrames de hidrocarbonetos, podendo também ser utilizado para recuperar muitos ambientes naturais poluídos. A EPA (Agência Americana para a Proteção do Ambiente) afirma que a bioremediação é uma técnica segura e com muito futuro e que o processo é semelhante ao tratamento de águas residuais.

Apesar da bioremediação poder ser uma ferramenta útil, não é certamente uma "cura milagrosa". Frequentemente, a concentração de resíduos de hidrocarbonetos que permanecem após uma significativa biodegradação, isto é o "ponto-final" é o mesmo caso se junte nutrientes e/ou microrganismos ou não; a

diferença está no fato de o "ponto-final" poder ser atingido mais rapidamente. No entanto o tempo necessário para a bioremediação é de alguns meses.

Por se tratar de um método difícil de desenvolver operacionalmente, o que dificulta a sua divulgação e utilização em grande escala, a IMO (Organização Marítima Internacional), através de Fóruns de R&D e do seu Comitê para a Proteção do Ambiente Marinho, tem tentado normalizar as estratégias de bioremediação, o que passará pela definição de Diretrizes para aplicação e utilização da bioremediação. A intenção da IMO vai de encontro às conclusões obtidas nos vários projetos que têm sido desenvolvidos.

4.8. CONCLUSÕES

Apesar de ser um método lento, a bioremediação poderá encontrar um lugar nas estratégias de combate à poluição por hidrocarbonetos, apresentando vantagens sobre outras técnicas, principalmente no que diz respeito às questões ambientais, já que apresenta um impacto ambiental menor comparativamente à outras técnicas de combate a derrames de hidrocarbonetos. Ao contrário de outros métodos de combate, a bioremediação é o único que não redistribui a poluição para outros níveis nem produz resíduos contaminados.

A bioremediação mostrou ser confiável num grande número de situações, no entanto, não existe uma fórmula única para todos os casos, cada derrame é único e requer estudos para determinar qual a melhor estratégia de procedimento.

Neste momento restam muitas questões por responder acerca dos custos-benefícios e das preocupações ambientais, para que se possam tirar conclusões definitivas sobre a viabilidade da bioremediação.

5. AGLUTINAÇÃO

Esta técnica consiste na utilização de um agente aglutinador, sendo este um líquido puro ou uma solução contendo um componente que possui uma força de espalhamento na água superior à dos hidrocarbonetos derramados.

Por este fato, um aglutinador quando aplicado na água, na periferia de uma película fina de hidrocarbonetos, espalhar-se-á na superfície forçando a película a comprimir-se. Resulta desta ação, uma redução drástica da área e um aumento da espessura dos hidrocarbonetos, o que facilita a sua recolha.

Podem ser aplicados a partir de uma embarcação ou de um helicóptero.

Estes produtos são da mesma família dos dispersantes, por serem ou conterem em si agentes ativos surfactantes.

Ante à solubilidade na água são distintos dos dispersantes em virtude do aglutinador poder:

- permanecer ativo por um período superior de tempo (persistência), uma vez que a película se mantém mais tempo intacta;
- ter um menor efeito no CBO (Carência Bioquímica de Oxigênio) e toxicidade inferior na coluna de água.

O sistema apresenta algumas vantagens, tais como:

- A baixa vazão de aplicação (8 litros por quilometro linear) não provocará efeitos adversos no meio marinho.
- Repetindo a aplicação a cada 6 horas, a persistência do agente será mantida.
- Três aplicações com 6 horas de intervalo, entre elas, limitarão o agente aglutinador à quantidade mínima necessária para se conseguir a recolha dos hidrocarbonetos.

6. QUEIMA CONTROLADA

6.1. INTRODUÇÃO

Em caso de acidentes ocorridos em alto mar, onde normalmente são derramados centenas ou milhares de toneladas de óleo (cru), que em pouco tempo se espalharão por uma vastíssima área, este método poderá complementar os outros que forem também utilizados, tendo a vantagem de uma grande redução nos meios logísticos empregados, apenas comparável com a utilização dos dispersantes.

Este meio de combate poderá ser o mais aconselhado em determinadas situações, porém não devemos ignorar que traz alguns problemas tais como:

- A ignição do cru.
- A manutenção da combustão da mancha poluente.
- A quantidade de fumaça liberada.
- A formação e o possível afundamento do resíduo remanescente.
- A segurança de toda a operação.

Apesar das experiências realizadas ao longo dos últimos dez anos, a queima voluntária das manchas poluentes, deixa ainda no ar a seguinte questão:

- A poluição atmosférica criada pela queima terá menos impacto na fauna e flora marinha, do que um outro processo de combate?

A decisão de se optar por este método de combate num determinado incidente de poluição deverá ser ponderado, tendo sempre presente os seguintes aspectos:

A distância entre o local de queima e o navio acidentado ou a proximidade com áreas populacionais.

As condições atmosféricas, nomeadamente os ventos dominantes no momento.

A toxicidade potencial da fumaça resultante do processo.

A natureza do cru e a condição em que se encontra (concentração, emulsão, etc.)

Os possíveis efeitos nefastos dos resíduos, e o seu processo de recolha.

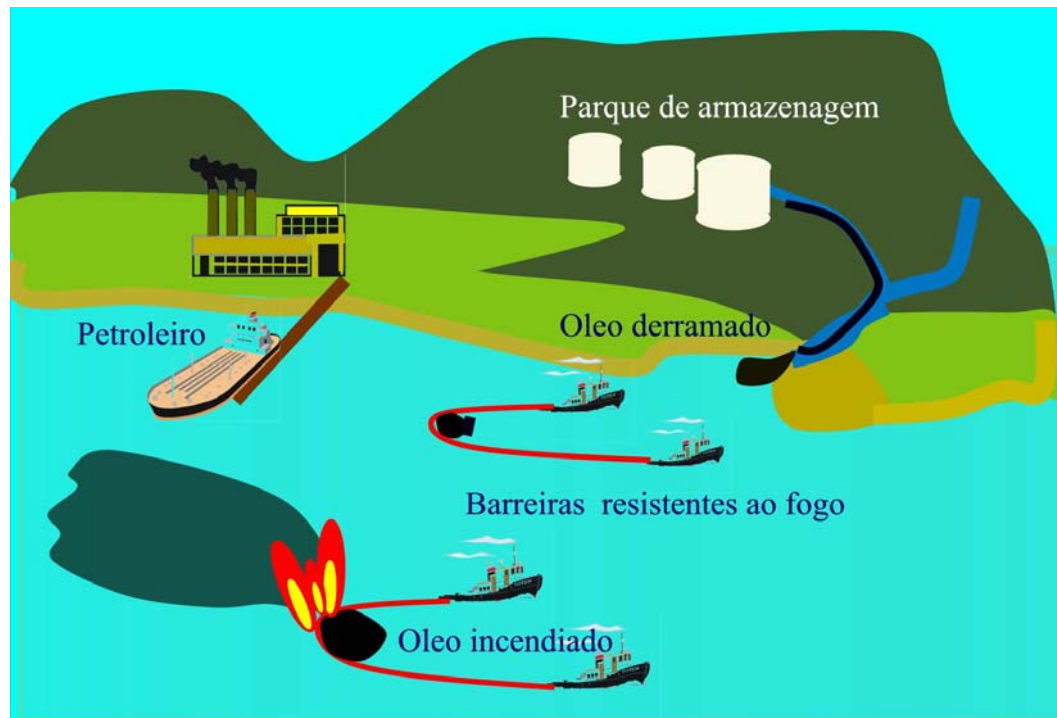


Figura 6 – Esquema e Aspecto da Queima

6.2. EQUIPAMENTOS

Este método implica na utilização de uma barreira resistente ao fogo (fire boom) para concentrar o óleo poluente. Esta barreira deverá ser adequada à agitação marítima no local, ter um comprimento de cerca de 150 metros e ser utilizada em forma de um “U”, podendo assim facilmente concentrar o produto poluente para eliminar à uma taxa de cerca de 100 toneladas por hora.

Existem vários tipos de barreiras resistentes ao fogo, que não são mais do que barreiras flutuantes normais, onde são colocados revestimentos especiais para

resistirem às altas temperaturas, como o aço inoxidável, fibra de vidro e tecidos cerâmicos.

Recentemente, uma nova barreira baseada no arrefecimento por água passou a ser utilizada com ótimos resultados, devido a sua maleabilidade e durabilidade.

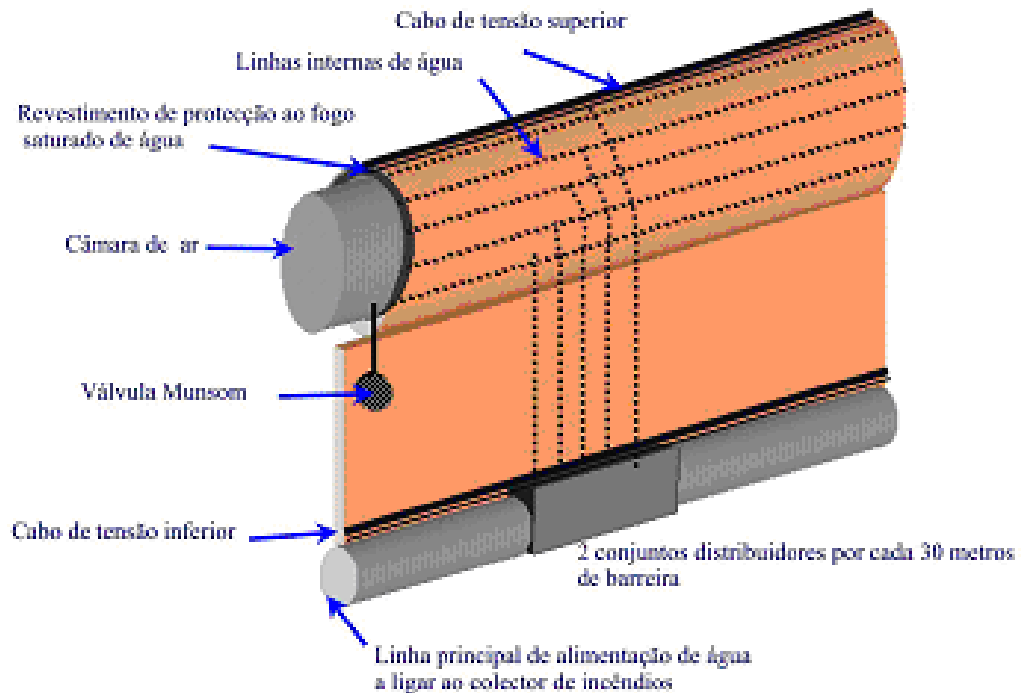


Figura 7 – Barreira Anti-fogo

Uma vez concentrado o poluente no meio da barreira, tornar-se necessário iniciar a ignição, recorrendo-se para isso a um helicóptero que transportará o “Helitorch” (equipamento especialmente concebido para lançar chamas) até ao local da queima.

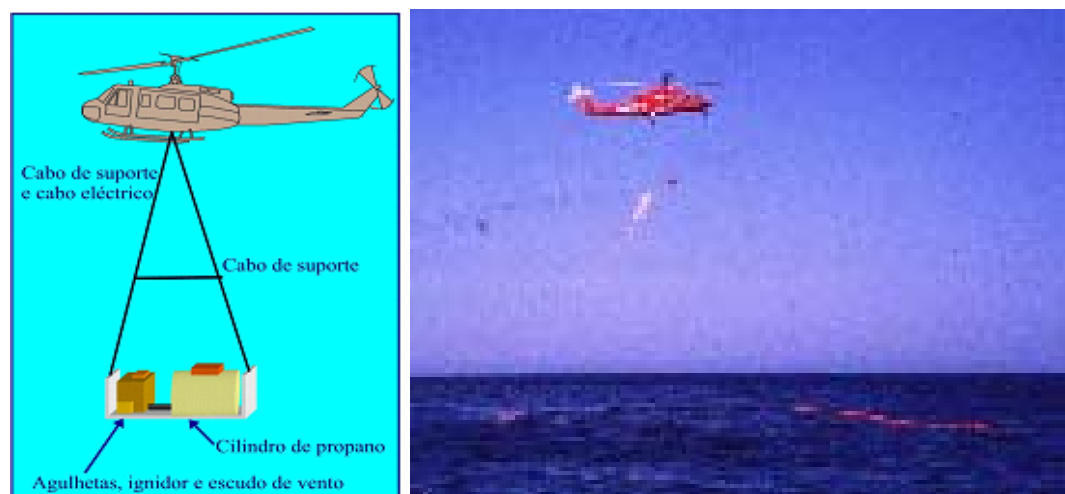


Figura 8 – Transporte do equipamento de ignição por helicóptero

6.3. RESULTADOS

A eficiência deste método de combate à poluição, embora dependente de vários fatores, utilizado nas melhores condições, poderá facilmente atingir os 95% a 98% na eliminação do volume de poluente inicialmente concentrado.

Consideram-se como condições favoráveis para o desenvolvimento de uma operação desta natureza, as seguintes:

- Espessura mínima da película:
 - 2 a 3 mm para crus frescos
 - 3 a 5 mm para diesel
 - 5 a 10 mm para crus pesados e emulsões
- Evaporação, inferior a 30% de perdas, normalmente entre 24 e 48 horas, para condições moderadas de mar e vento.
- Emulsificação, inferior a 20% (água no óleo).
- Vento, máximo de 40 km/h (20 nós).
- Ondulação, máxima de 1 metro.
- Corrente, máxima de 1 nó.

A utilização deste processo conduz a uma emissão de gases contendo cerca de 85% de vapor de água e anidrido carbônico e 15% de anidrido sulfuroso, monóxido de carbono, óxido de nitrogênio e alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. A maior preocupação se concentra nos gases resultantes da queima, que resultam na emissão de pequeníssimas partículas para a atmosfera (fuligem), e que acabam se depositando, às vezes, à alguma distância do local da queima.

7. AFUNDAMENTO

O afundamento dos hidrocarbonetos é possível através da adição de materiais espalhados sobre a camada dos hidrocarbonetos derramados. Os agentes a serem usados seriam a areia tratada quimicamente, cinzas, cimento e alguns tipos especiais de argila. Contudo, esta técnica não deve ser usada porque, em última análise, confere apenas um mero efeito estético nas operações de limpeza. Além disso, levanta sérios problemas uma vez que, o produto pode desprender-se dos materiais, contaminando áreas sensíveis afastadas e por outro lado, sendo lenta a biodegradação no fundo do mar, iria favorecer a contaminação ou causar danos aos organismos vivos.

Estes inconvenientes baseiam-se nos seguintes fatos:

- A fauna e flora do fundo marinho são afetadas seriamente pelo efeito de abafamento exercido pela massa de hidrocarbonetos e dos materiais.
- Os hidrocarbonetos atravessam um largo espectro de vida marinha, entre a superfície e o fundo, com possibilidade de obstruir as guelras dos organismos.
- Um efeito a longo prazo é a migração dos hidrocarbonetos (materiais afundados) para áreas mais vastas do que as inicialmente afetadas, espalhando os efeitos do derrame.
- Os hidrocarbonetos (materiais) podem sujar as redes e os guinchos de pesca e causar um sabor ruim em espécies com valor comercial.
- Sob certas condições de turbulência e temperatura os hidrocarbonetos podem ser libertados, ocasionando assim, uma poluição secundária com possível contaminação da costa.

8. BIBLIOGRAFIA

Response to Marine Oil Spills – ITOPF.

Manual on Oil Pollution – IMO.

The Control of Oil Pollution – J. WARDLEY SMITH

CCG, Canadian Coast Guard (1995). Oil Spill Response Field Guide. Canada.

COASTGUARD (1996). The Sea Empress Incident, A Report by the Marine Pollution Control Unit. The Coastguard Agency, Southampton.

COSTA, J.L.; BEJA, P.R.; ALMEIDA, P.R. (1987). Acidente com um Petroleiro no Porto de Sines: Estudo Prospectivo dos Efeitos sobre o Ecossistema Marinho. FCL, Lisboa, 20-21pp.

EXXON Company (1992). Three Year After, Conditions in Prince William Sound and the Gulf of Alaska. USA.

FINGAS, M.F.; DUVAL, W.S.; STEVENSON, G.B. (1979). Principes Fondamentaux du Nettoyage des Déversements d'Hydrocarbures, Compte tenu spécialement au sud du Canada. Direction des interventions d'urgence, Service de la protection de l'environnement, Environnement Canada, Canada, 39-40pp.

GORDON, R. (1994). Bioremediation and its Application to Exxon Valdez Oil Spill in Alaska,

GUERREIRO, V.S. (1994). Contribuição para o Estudo da Proteção de Sistemas Costeiros contra Derrames Acidentais de Hidrocarbonetos. Relatório de Estágio do Curso de Licenciatura em Biologia Marinha e Pescas, UCTRA – Universidade do Algarve, Faro, 29-31pp.

ITOPF (2000). Past Spills - Statistics

MERLIN, F.X. (1994). Processos de Bioremediation, in Bulletin d'Information du CEDRE, nº4, 2º Sem., 4-9pp.

MITCHEL, D. (1998). Bioremediation Strategies for Oil Contaminated Mudflats, in "Atelier European sur la Bioretauration", Brest, France.

SWANHELL, R.P.J.; TOOKEY, D.; MCDONAGH, M. (1993). Bioremediation of Oil Spills: A State of the Art Review. Warren Spring Laboratory, Crown Copyright, Hertfordshire, 177p.

Alternative Techniques for Spill Response.

Bioremediation of oil Spills and Drilling Muds.

HAYWARD, P. (1999). Evaluation of the Community Framework for co-operation in the Field of Accidental Marine Pollution. Peter Hayward Associates, London, UK, 83pp.

McGOVERN, M. (1998). Bioremediation of Unresolved Complex Mixtures in Marine Oil Spills, in "Atelier Europeen sur la Bioretauration", Brest, France.

Oil Spill Intelligence Report.

Pilot projects - Accidental Marine Pollution - European Commission.

SANTAS, M.R. (1998). Field and Mesocosm Assays of Oil Spill Bioremediation, in "Atelier Europeen sur la Bioretauration", Brest, France.

TRAMIER, B. (1998). Une Politique volontariste de protection de l'environnement marin: l'exemple d'Elf Aquitaine. Bulletin d'Information du CEDRE, n°11, 1° semestre 1998, pg 10-11.

Tratamiento microbiológico de la contaminación por petróleo en ambientes marinos. Resumen de la intervención del Instituto de Investigaci3n Mariñas (CSIC) de Vigo (J. Mir3n).

U.S. Congress, Office of Technology Assessment (1991). Bioremediation for Marine Oil Spills - Background Paper. OTA-BP-O-70 (Washington, DC: U.S. Government Printing Office, May 1991, 31pp.

ZECHENDORF, B. (1996). Biotechnology E&D in Europe (shortened version without annexes), Nation Files. European Commission, Directorate-General XII - Science, Research and Development, Brussels, 34pp.

Controlled Burning of Off-shore Oil Spills – ALAN A. ALLEN – Seattle, Washington – USA.