

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

KALINKA UMLAUF

**ANÁLISE CRÍTICA DE ENSAIO DE TRATABILIDADE APLICANDO
OXIDAÇÃO QUÍMICA PARA DUAS ÁREAS CONTAMINADAS COM
ORGANOCLORADOS**

São Paulo

2022

**ANÁLISE CRÍTICA DE ENSAIO DE TRATABILIDADE APLICANDO
OXIDAÇÃO QUÍMICA PARA DUAS ÁREAS CONTAMINADAS COM
ORGANOCLORADOS**

Versão Corrigida

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador: Prof. Dra. Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na Publicação

Umlauf, Kalinka

ANÁLISE CRÍTICA DE ENSAIO DE TRATABILIDADE APLICANDO
OXIDAÇÃO QUÍMICA PARA DUAS ÁREAS CONTAMINADAS COM
ORGANOCLORADOS / K. Umlauf -- São Paulo, 2022. 89 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas,
Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia
Química.

1. Contaminação Ambiental 2. Remediação 3. Oxidação Química in situ
4. Organoclorados 5. Ensaio de Tratabilidade Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, o bem mais precioso que tenho, que não se esgota no tempo e no espaço, pelo contrário, é para toda a eternidade. É a demonstração mais clara de amor que Ele tem por mim e por todos que nesta Terra habitam. Agradeço a Deus por tudo que já vivi, venci e realizei na vida. Agradeço a Deus pela vida que levo, pela família que tenho e pela pessoa que sou. Agradeço a Deus por me abençoar com sabedoria para realizar este trabalho!

À minha família, mãe, vó, vô (em lembrança) tio e tia, que nunca mediram esforços para me dar o melhor, que nunca desistiram de mim, mesmo em tempos difíceis. Minha base de vida!

Ao meu noivo, Carlos Eduardo Monteiro, que me incentiva no pessoal e profissional. Nunca mede esforços para ser meu conforto e minha paciência. Meu parceiro de vida!

A meus parceiros profissionais, André Mitsuaki Hori, João Paulo Souza de Toledo, Lissandra Ito, Bruno Santos, Edson Marcos Bucci, Patrícia A. B. Salgado, que me ensinam, me incentivam, me inspiram e me fazem crescer profissionalmente. Meus mentores profissionais!

À Dra. Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna (em lembrança) e Gabriela Paupitz Mendes, pela orientação, apoio e compreensão no desenvolvimento desse trabalho.

A todos, que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui.

RESUMO

UMLAUF, Kalinka. ANÁLISE CRÍTICA DE ENSAIO DE TRATABILIDADE APLICANDO OXIDAÇÃO QUÍMICA PARA DUAS ÁREAS CONTAMINADAS COM ORGANOCLORADOS. 2022. 90 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

A técnica de “Oxidação Química *In Situ* (ISCO – *In Situ Chemical Oxidation*)” tem demonstrado ser uma alternativa viável para a remediação de água subterrânea e solo contaminados por compostos organoclorados, por promover sua degradação no local, sem necessidade de tratamento posterior de solo e/ou água. A ISCO se dá através da reação química de oxirredução entre compostos oxidantes injetados no aquífero e os compostos organoclorados que se encontram presentes no meio. Esse processo emprega substâncias oxidantes, como o permanganato de potássio ($KMnO_4$) e o persulfato de sódio (Na_2SO_4), que degradam os contaminantes organoclorados presentes. De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), em sua Decisão de Diretoria nº 038/2017/C, os testes de tratabilidade são exigência para áreas com propostas de medidas de remediação. Eles avaliam a viabilidade do projeto e são fundamentais para estabelecer o melhor reagente e as melhores condições para aplicação da ISCO na área. O objetivo principal deste trabalho é analisar os resultados de dois ensaios de tratabilidade realizados em laboratório por duas empresas diferentes, para investigar os fatores que controlam a eficácia da oxidação química. Os ensaios foram realizados com solo e água subterrânea representativos das duas áreas distintas, localizadas na região metropolitana de São Paulo, contaminadas por compostos etenos e etanos clorados. Os ensaios de tratabilidade de oxidação química utilizaram os oxidantes permanganato de potássio ($KMnO_4$), em concentrações de 10, 15 e 30 g/l para a Área 1; e 5, 10 e 15 g/l para a Área 2, e persulfato de sódio (Na_2SO_4) ativado com hidróxido de sódio ($NaOH$) em concentrações de 10, 15 e 30 g/l para as duas áreas. Os resultados da análise de água nos ensaios de tratabilidade mostraram, para ambas as áreas de estudo, percentual de redução de 100% da massa dos etenos clorados em 24h de teste e persistência dos etanos, mesmo após 53 dias decorridos de teste para o permanganato. Para o persulfato ativado, os resultados mostraram percentual de redução de 100% de massa dos etenos a partir de 7 dias de teste e os etanos mostraram percentual de redução de 100% após 24h. As características físico-químicas da área onde será aplicada a ISCO e o comportamento dos compostos de interesse no

meio devem ser conhecidas previamente, pois são variáveis importantes para a definição dos oxidantes que serão aplicados durante a ISCO.

Palavra-chave: Contaminação Ambiental, Remediação, Oxidação Química *In Situ*, Organoclorados, Ensaio de Tratabilidade.

ABSTRACT

UMLAUF, Kalinka. CRITICAL ANALYSIS OF TREATABILITY TEST APPLYING CHEMICAL OXIDATION TO TWO AREAS CONTAMINATED WITH ORGANOCHLORATES. 2022. 90 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

The In Situ Chemical Oxidation technique (ISCO) has proved to be a viable alternative for the remediation of groundwater and soils contaminated with organochlorines by promoting their degradation on site, without the need for further residues treatment. The ISCO takes place through the chemical redox reaction between oxidizing compounds injected into the aquifer and the organochlorine compounds in it. This process uses oxidizing substances, such as potassium permanganate ($KMnO_4$) and sodium persulfate (Na_2SO_4), which degrade the organochlorine contaminants. According to the Environmental Company of the State of São Paulo (CETESB), in its Board Decision No. 038/2017/C, treatability tests are a requirement for areas with proposed remediation measures. These tests assess the feasibility of the project and are essential to establish the best reagent and the best conditions for the application of ISCO. The main objective of this work is to analyze the results of two treatability tests carried out in the laboratory by two different consulting companies, to investigate the factors that control the effectiveness of chemical oxidation. The tests were carried out with soil and groundwater from two different areas in the metropolitan region of São Paulo, contaminated by ethylene compounds and chlorinated ethane. The chemical oxidation treatability tests used the oxidants potassium permanganate ($KMnO_4$), in concentrations of 10, 15 and 30 g/L for area 1 and 5, 10 and 15 g/L for area 2. And sodium persulfate (Na_2SO_4), activated with sodium hydroxide ($NaOH$) at concentrations of 10, 15 and 30 g/L for the two areas. The results of the water analysis in the treatability tests showed, for both study areas, a percentage of 100% reduction in the mass of chlorinated ethylenes in 24 hours of testing and persistence of ethanes, even after 53 days of testing for permanganate. For activated persulfate, the results showed a percentage of 100% mass reduction for the ethylenes in 7 days and the ethanes showed a reduction of 100% after 24 h. The physico-chemical characteristics of the area and the behavior of the compounds of interest in the aquifer are important variables for the definition of the oxidants that will be applied for ISCO.

Keywords: Environmental Contamination, Remediation, In Situ Chemical Oxidation, Organochlorines, Treatability Test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Processos que direcionam a partição do contaminante no solo, ar e água em subsuperfície.....	21
Figura 2- Rota de degradação natural dos principais compostos organoclorados.....	23
Figura 3- Caminhos e produtos da degradação abiótica de etenos clorados	24
Figura 4- Localização – Área 1	38
Figura 5- Modelo conceitual - Área 1	40
Figura 6 – Coluna estratigráfica – Área 1.....	41
Figura 7- Modelo conceitual da zona de remediação – Área 1	42
Figura 8 - Localização dos poços com alta e média concentração de contaminantes (CV) e representação das plumas de contaminação - Área 1	46
Figura 9 - Localização dos poços de monitoramento amostrados no ensaio de tratabilidade - Área 1	47
Figura 10 - Localização – Área 2	48
Figura 11 - Coluna estratigráfica – Área 2	50
Figura 12 - Localização do poço com alta concentração de SQI e representação da pluma de PCE - Área 2	53
Figura 13 - Localização do poço com média concentração de SQI e representação da pluma de PCE - Área 2	54
Figura 14 - Localização dos poços de monitoramento amostrados no ensaio de tratabilidade – Área 2	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos compostos organoclorados analisados	18
Tabela 2- Principais oxidantes, reações e potenciais de óxido-redução.....	26
Tabela 3- Condutividade hidráulica de diferentes tipos de solo.....	33
Tabela 4- condutividade hidráulica e permeabilidade intrínseca relacionado à efetividade da oxidação	33
Tabela 5- Teores de concentração de carbono orgânico no solo.....	35
Tabela 6- Parâmetros físico-químicos da água subterrânea por horizonte – Área 1	42
Tabela 7- Modelo conceitual atualizado (MCA 4) – Área 1	44
Tabela 8- Parâmetros físico-químicos da água subterrânea – Área 2.....	51
Tabela 9- Modelo conceitual atualizado (MCA 4) – Área 2	52
Tabela 1- - Concentrações das SQI dos PM analisados com alta e média concentração	56
Tabela 11- Amostras para ensaio de demanda de alcalinidade - Área 1	58
Tabela 12- Amostras para ensaio de demanda de alcalinidade - Área 2	58
Tabela 13- Amostras para ensaio de SOD - Área 1.....	60
Tabela 14- Amostras para ensaio de SOD e TOD - Área 2.....	61
Tabela 15- Resultados do ensaio de demanda de alcalinidade.....	64
Tabela 16- Resultados de SOD - Área 1	65
Tabela 17- Resultados de SOD - Área 2	66
Tabela 18- Resultados de TOD - Área 2	67
Tabela 19- Comparação de concentrações SQI - Área 1	70
Tabela 20- Comparação de concentrações SQI - Área 2	70
Tabela 21- Resultados ensaio de tratabilidade com permanganato de potássio - alta concentração SQI.....	72
Tabela 22- Resultados ensaio de tratabilidade com permanganato de potássio - média concentração SQI.....	74
Tabela 23- Consumo oxidante permanganato de potássio - Área 2	75
Tabela 24- Resultado da quantificação de manganês - Área 1	76
Tabela 25- Resultados ensaio de tratabilidade com persulfato de sódio ativado com hidróxido de sódio - alta concentração SQI	77
Tabela 26- Resultados ensaio de tratabilidade com persulfato de sódio ativado com hidróxido de sódio - média concentração SQI.....	78
Tabela 27- Consumo oxidante persulfato de sódio - Área 1	80

LISTA DE SIGLAS

1,1,2-TCA	1,1,2-Tricloroetano
1,1-DCE	1,1-Dicloroeteno
1,2-DCA	1,2-Dicloroetano
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Área Contaminada
AP	Área com Potencial de Contaminação
CABERNET	<i>Concerted Action on Brownfield and Economic Regeneration Network</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CIS 1,2-DCE	Cis 1,2-Dicloroeteno
CL ⁻	Cloreto
CMA	Concentrações Máximas Aceitáveis
CO ₂	Gás Carbônico
CV	Cloreto de Vinila
DNAPL	<i>Dense Non-Aqueous Phase Liquid</i>
ERD	Declaração Redutiva Aprimorada
H	Constante de Henry
H ₂ O	Água
ISCO	Oxidação Química <i>in situ</i>
K _d	Coeficiente de Distribuição/Sorção
KMnO ₄	Permanganato de Potássio
K _{oc}	Coeficiente de Partição de carbono orgânico
K _{ow}	Coeficiente de Partição octanol-água
MCA	Modelo Conceitual da Área
MnO ₄	Permanganato
MPE	Sistema de Extração Multifásica
N.A	Não Amostrado

N.C	Não Calculado
Na ₂ SO ₄	Persulfato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
PCE	Tetracloroeteno
PM	Poço de Monitoramento
S ₂ O ₈	Persulfato
SOD	Demanda Natural de Oxidante
SQI	Substâncias Químicas de Interesse
SVOC	Compostos Orgânicos Semi Voláteis
TCE	Tricloroeteno
TOC	Carbono orgânico Total
TOD	Demanda Total de Oxidante
TPH	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
TRANS 1,2-DCE	Trans 1,2-Dicloroeteno
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivos específicos.....	15
3. JUSTIFICATIVA	16
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
4.1 Organoclorados e a contaminação ambiental	17
4.2 Degradação dos organoclorados.....	21
4.2.1 Degradação biótica.....	22
4.2.2 Degradação abiótica.....	24
4.3 A técnica de oxidação química <i>in situ</i> (ISCO)	26
4.3.1 Permanganato de potássio	28
4.3.2 Persulfato de sódio.....	30
4.4 Parâmetros que interferem na escolha do oxidante	32
4.4.1 Parâmetros do solo	32
4.4.2 Demanda de alcalinidade	34
4.4.3 Teor de carbono orgânico (TOC)	34
4.4.4 Demanda natural de oxidante (SOD) e demanda total de oxidante (TOD)	35
5. ÁREAS DE ESTUDO.....	37
5.1 Estudo de Caso - Área 1.....	37
5.1.1 Histórico ambiental	38
5.1.2 Geologia e hidrogeologia	40
5.1.3 Parâmetros físico-químicos	41
5.1.4 Atualização do modelo conceitual e ações de remediação	42
5.2 Estudo de Caso 2 – Área 2	48
5.2.1 Histórico ambiental	48
5.2.2 Geologia e hidrogeologia	49
5.2.3 Parâmetros físico-químicos	50
5.2.4 Atualização do modelo conceitual e ações de remediação	51
6. MATERIAIS E MÉTODOS	56
6.1 Coleta de amostras de solo	57
6.2 Coleta de amostras de água subterrânea	57
6.3 Ensaios.....	58
6.3.1 Ensaio de Demanda de Alcalinidade	58
6.3.2 Análise do Teor de Carbono Orgânico Total (TOC)	59
6.3.3 Análise da demanda natural de oxidante no solo (SOD) e Demanda Total de Oxidante (TOD).....	59

6.3.4 Ensaio de Tratabilidade	62
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
7.1 Condutividade hidráulica	63
7.2 Ensaio de demanda de alcalinidade	63
7.3 Análise do teor de carbono orgânico total (TOC).....	64
7.4 Análise da demanda natural de oxidante no solo (SOD) e da demanda total de oxidante (TOD)	65
7.5 Ensaios de Tratabilidade	69
7.5.1 Ensaios com permanganato de potássio.....	72
7.5.2 Consumo do permanganato de potássio	75
7.5.3 Ensaios com persulfato de sódio.....	76
7.5.4 Consumo do persulfato de sódio	80
8. CONCLUSÕES.....	81
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

O adensamento dos centros urbanos e a desindustrialização da Região Metropolitana de São Paulo nos últimos anos deixou como passivo ambiental áreas abandonadas e degradadas, consideradas *brownfield* e com potencial de contaminação ou contaminadas. Estas áreas têm como principal característica o fato de serem pontos quase inabitados e abandonados, instalados em regiões centrais do território urbano com potencial de reuso (SANCHEZ, 2001).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição, em sua Terceira edição do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas de 2021, define Área com Potencial de Contaminação (AP) como uma área onde são ou foram desenvolvidas atividades potencialmente geradoras de áreas contaminadas, ou seja, nela existe ou existiu fonte de contaminação potencial. A CETESB define, ainda, Área Contaminada (AC) como uma área onde existe ou existiu fonte de contaminação primária e, como resultado, contém quantidades de matéria ou concentração de substâncias, em ao menos um dos compartimentos do meio ambiente, capazes de causar danos aos bens a proteger.

Segundo as definições da associação *Concerted Action on Brownfield and Economic Regeneration Network* (CABERNET), *brownfields* são territórios que foram afetados por antigos usos e que se encontram deteriorados, abandonados ou subutilizados, podendo ter problemas de contaminação do solo e água subterrânea. Destaca ainda que essas áreas são encontradas principalmente em áreas urbanas desenvolvidas e apresentam potencial para reuso. No entanto, necessitam de intervenção para voltarem a ser utilizados.

Áreas contaminadas oferecem riscos à saúde humana pelas vias de exposição de inalação, ingestão e contato dérmico. A inalação é a principal via de exposição. Ações de remediação da água subterrânea e solo visando a recuperação de áreas contaminadas são necessárias para garantir níveis aceitáveis de risco à saúde humana (MELO, 2012).

Desde junho de 2009 encontra-se em vigor no Estado de São Paulo a Lei nº 13.577, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas. Em seu Regulamento, aprovado pelo Decreto nº 59.263/2013, essa lei estabeleceu e determinou as condições para a aplicação dos

procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas, enfatizando as ações relativas ao Processo de Identificação e de Reabilitação, a priorização das áreas mais importantes considerando a saúde humana e meio ambiente, a criação de instrumentos econômicos para financiar a investigação e remediação, além de apoiar as futuras iniciativas para a revitalização de regiões industriais e comerciais desativadas ou abandonadas (CETESB, 2020).

O Gerenciamento de Áreas Contaminadas é um conjunto de ações para identificar e reabilitar áreas contaminadas. Na etapa de identificação, é realizado a avaliação preliminar com levantamento de dados históricos de ocupação da área, estudo sobre o meio físico e vistorias que fundamentarão o Modelo Conceitual da Área (MCA). O MCA é a representação escrita da situação ambiental da área, levantando hipóteses sobre as características da fonte de contaminação e substâncias químicas de interesse (SQI), as prováveis vias de transporte dos contaminantes e os prováveis receptores ou bens a proteger (CETESB, 2021).

As etapas seguintes, de investigação confirmatória e detalhada, devem ser pautadas no MCA preliminar definido, que direcionará a coleta de amostras de água subterrânea e solo e interpretação dos resultados, devendo ser atualizado em cada etapa de investigação. Finalizado a etapa de investigação e avaliação dos contaminantes, constatando o cenário de risco, é necessário a implantação de medidas de intervenção, com o objetivo de viabilizar o uso seguro proposto para a área (CETESB, 2021).

Uma importante etapa das medidas de intervenção em áreas contaminadas é a remediação. A escolha da técnica deve visar as propriedades físico-químicas do solo onde se encontra a contaminação, características da hidrogeologia local, características dos contaminantes e o tempo necessário para se ter o sucesso da técnica. A remediação de aquíferos contaminados teve grandes avanços com a tecnologia de Oxidação Química *In Situ* (ISCO), um método capaz de promover a degradação dos contaminantes presentes no aquífero sem remover água subterrânea e solo da área (MELO, 2012).

O processo ISCO utiliza substâncias com poder oxidante, como o permanganato de potássio ($KMnO_4$), persulfato de sódio (Na_2SO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3). Através da reação química de oxirredução, os compostos oxidantes injetados no aquífero promovem a transferência de elétrons. No caso de contaminantes organoclorados, os íons de cloro (Cl^-) das moléculas são substituídos por hidrogênio (H^+) (CUNHA, 2010).

Dada a necessidade de adequação de procedimentos à Lei nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, a CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 038/2017/C, que dispõe sobre a aprovação do procedimento para a proteção da qualidade do solo e das águas subterrânea e a revisão do procedimento para o gerenciamento de áreas contaminadas, bem como estabeleceu diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas no âmbito do licenciamento ambiental (CETESB, 2017).

Na Decisão de Diretoria nº 038/2017/C, os ensaios de tratabilidade se tornam exigência para áreas com propostas de medidas de remediação. Para a descrição do projeto executivo do sistema de remediação, deve ser apresentado os resultados do ensaio de tratabilidade realizado, visando estabelecer parâmetros para dimensionamento e operação das técnicas de remediação a serem implementadas (CETESB, 2017).

Os ensaios de tratabilidade avaliam a viabilidade do projeto e são fundamentais para estabelecer o melhor reagente e as melhores condições para sua aplicação na área, a fim de conseguir resultados mais eficientes. É possível otimizar as quantidades dos reagentes para atingir o maior teor possível de degradação em campo. Os ensaios podem ser associados a diferentes técnicas analíticas, para o acompanhamento da degradação dos contaminantes, permitindo uma avaliação inicial do sistema de estudo e proporcionando estimativas de custo e análise de potenciais efeitos adversos (BACHEMA, 2020).

2. OBJETIVOS

O objetivo desta monografia é realizar uma análise crítica dos resultados obtidos a partir de dois ensaios de tratabilidade com solo e água subterrânea contaminada com compostos organoclorados, provenientes de duas áreas distintas localizadas na região metropolitana de São Paulo.

2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Comparar os resultados das análises de parâmetros físico-químicos do solo, demanda de alcalinidade, carbono orgânico total (TOC) e demanda natural e total de oxidante (SOD e TOD, respectivamente), para dois estudos de caso, com informações da literatura.

- Entender como esses parâmetros interferem no processo de oxidação química com os oxidantes permanganato de potássio e persulfato de sódio ativado em meio alcalino.
- Avaliar o desempenho dos oxidantes permanganato de potássio e persulfato de sódio ativado em meio alcalino nos ensaios de tratabilidade, a partir da análise dos resultados de concentrações residuais na água para compostos organoclorados pré-selecionados.
- Realizar uma análise crítica sobre os métodos de ensaios de tratabilidade e apresentação dos resultados para tomada de decisão.

3. JUSTIFICATIVA

A técnica de oxidação química *in situ* (ISCO) possui muitas vantagens, se comparada à outras técnicas, como promover o tratamento diretamente na área contaminada, com pouca ou nenhuma geração de resíduos e um curto tempo de duração. Tais aspectos tornam a ISCO muito atraente para a aplicação em campo. Entretanto, os parâmetros físico-químicos e hidrogeológicos da área, por exemplo a quantidade de matéria orgânica do meio físico, interferem diretamente na eficiência da remediação.

Dessa forma, é necessário realizar ensaios de bancada em condições similares ao meio real para entender o comportamento dos reagentes e avaliar a viabilidade de aplicação da técnica. Esses ensaios são, então, apresentados aos gestores para dar continuidade às etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas, a partir da decisão do tipo de remediação que será aplicada. Porém, muitas vezes não ocorre uma análise crítica em cima dessa comparação dos trabalhos, que seja capaz de permitir um entendimento aprofundado dos resultados obtidos nesses ensaios à luz da literatura científica.

Diante desse cenário, este trabalho contribuirá para incentivar a análise crítica dos ensaios de tratabilidade realizados em consonância com a Decisão de Diretoria nº 038/2017/C da Companhia Ambiental de São Paulo (CETESB, 2017). Os resultados dos ensaios auxiliam no processo de tomada de decisão e devem ser apresentados para estabelecer parâmetros para o dimensionamento e a operação das técnicas descritas no projeto executivo do sistema de remediação adequado para cada caso.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir serão apresentados conceitos relevantes para compreender a discussão deste trabalho, como principais características dos contaminantes organoclorados presentes nas duas áreas de estudo e suas fontes de contaminação, tipos de degradação desses compostos e aspectos da técnica de oxidação química *in situ* (ISCO).

4.1 Organoclorados e a contaminação ambiental

Os compostos organoclorados tetracloroeteno (PCE), tricloroeteno (TCE) e o 1,1,2-tricloroetano (1,1,2-TCA) são substâncias químicas sintéticas, cuja presença no meio ambiente se dá por atividades antropogênicas. Foram produzidos em grandes quantidades desde meados do século XX. Tiveram grande importância nas indústrias e são usados até os dias atuais como solventes para clareamento e desengraxante de metais, solvente para extração de óleos, gorduras e ceras, solventes de tintas, decapantes, lavagem a seco e na formulação de pesticidas (LERNER et al., 2003).

No passado, acreditava-se que os compostos organoclorados, por serem muito voláteis, evaporariam quando estivessem no solo. Devido à falta de conhecimento sobre possíveis efeitos contaminantes dos compostos organoclorados, ocorreram muitos casos de contaminação de solo e água subterrânea (JAFFÉ, 2008). Entretanto, hoje sabe-se que as propriedades particulares de cada composto organoclorado irão definir como ocorrerá a exposição, o transporte, a distribuição, a degradação e a bioacumulação desses compostos no solo e na água subterrânea (SALGADO, 2004).

As principais propriedades dos compostos organoclorados analisados no presente trabalho, são apresentados na Tabela 1. Observando as propriedades fisico-químicas dos compostos de interesse, é possível entender seus comportamentos.

Tabela 1 - Propriedades dos compostos organoclorados analisados

NOME	Etenos clorados				Etano clorado
	Tetracloroeteno	Tricloroeteno	cis-1,2-Dicloroetano	Cloreto de Vinila	
SIGLA	PCE	TCE	cis-1,2-DCE	CV	1,1,2-TCA
Nº CAS	127-18-4	79-01-6	156-59-2	75-01-4	79-00-5
PESO MOLAR (g/mol)	165,80	131,50	97,00	62,50	133,40
DENSIDADE (g/ml)	1,63	1,46	1,28	0,98	1,44
PONTO EBULIÇÃO (°C)	121,40	86,70	60,00	-13,30	113,80
PONTO FUSÃO (°C)	-22,30	-84,70	-80,00	-153,70	-36,60
Log Kow	3,40	2,42	1,86	1,62	1,89
^aKow	2511	263	72	42	-
^bKoc (ml/g)	364	126	86	23,70	83 - 111 (solo argiloso) 174 - 209 (solo arenoso)
^cKd (ml/g)	3,64	1,26	0,86	0,23	-
SOLUBILIDADE A 25°C (mg/l)	200	1100	3500	1100	4590
^dH a 25°C (atm m³/mol)	0,0174	0,00937	0,00374	1,22	8,24
PRESSÃO DE VAPOR a 25°C (mm Hg)	18,50	69	200	2980	23
COEF. DIFUSÃO NA ÁGUA (cm²/s)	0,0000082	0,0000091	0,0000113	0,00000123	-
VISCOSIDADE a 25°C (cP)	0,839	0,545	0,48cP a 20°C	gás a 20°C; a -20°C = 0,280 cP	1,69

^aKow - coeficiente de partição octanol-água^bKoc - coeficiente de partição de carbono orgânico^cKd - coeficiente de distribuição/sorção^dH - Constante de Henry

Fonte: adaptado de Pankow e Cherry (1996).

Os compostos organoclorados pertencem ao grupo dos hidrocarbonetos alifáticos clorados. Em seu estado puro, são líquidos com alta volatilidade, baixa tensão interfacial e baixa solubilidade. São imiscíveis e, com exceção do cloreto de vinila (CV), que possui densidade igual a 0,98 g/ml, os compostos organoclorados são mais densos que a água (variação de densidade entre 1,28 e 1,63 g/ml). Assim, quando encontrados na subsuperfície como líquidos orgânicos, esses compostos também chamados de DNAPL, ou “fase líquida não aquosa densa” (do inglês *Dense Non-Aqueous Phase Liquid*), tendem a percolar verticalmente na zona saturada até níveis mais profundos do aquífero, se tornando uma fonte de contaminação de longo prazo (PANKOW E CHERRY, 1996).

Os valores do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) indicam a tendência dos compostos em permanecerem adsorvidos ao solo em relação à sua capacidade de se dissolverem na água subterrânea. Quando dissolvidos na água, aumentam sua mobilidade no meio saturado, o que diminui seu fator de retardaçāo (CUNHA, 2010). Por apresentar menor $\log K_{ow}$, o CV tende a ser mais hidrofílico e, portanto, possui mais mobilidade na fase aquosa que os demais organoclorados, diferente do PCE que, por apresentar valor maior de $\log K_{ow}$, tende a ficar adsorvido no solo, apresentando uma característica mais hidrofóbica (SCIULLI, 2008; CERRETTI, 2018).

A adsorção varia em função da fração de carbono orgânico ou carbono orgânico total (TOC) presente no solo. A tendência dos compostos orgânicos ficarem adsorvidos ao carbono orgânico é dado pelo coeficiente de partição carbono orgânico (K_{oc}), que também influencia na migração dos contaminantes dissolvidos em água subterrânea, que pode ser retardada em função do processo de adsorção ao solo (CERRETTI, 2018).

O K_{oc} é utilizado para o cálculo do coeficiente de distribuição/sorção (K_d), que representa a quantidade de contaminante, em volume, retido pelo carbono orgânico. Quanto menores os valores de K_{oc} e K_d , menor será a massa de contaminante presente adsorvida no solo e maior será a concentração dissolvida na água subterrânea. Quando adsorvida no solo, parte da massa do contaminante presente (fase residual) poderá dissolver lentamente em água subterrânea por processo de difusão molecular, fazendo com que a persistência do contaminante seja elevada. Tal fenômeno é conhecido como *back diffusion* (difusão inversa) (CERRETTI, 2018).

Comparando os compostos organoclorados da Tabela 1 e dados da literatura (CERRETTI, 2018; CUNHA, 2010; PANKOW E CHERRY 1996; SCIULLI, 2008), o PCE apresenta maior K_{ow} e K_{oc} , sendo o composto mais hidrofóbico, de menor

solubilidade e que tem maior tendência à adsorção no solo. Já o CV, que tem a maior solubilidade entre os compostos organoclorados apresentados na Tabela 1, é o mais hidrofílico, com menor K_{ow} e tende a se movimentar mais rápido no aquífero.

Segundo Pankow e Cherry (1996), a vantagem do fenômeno de adsorção está na taxa de migração dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea, que poderá ser retardada em função das interações entre o contaminante e o solo. No entanto, o contrário também pode ocorrer: a massa de contaminante adsorvida no solo poderá voltar a se dissolver na água subterrânea, em um processo de difusão molecular.

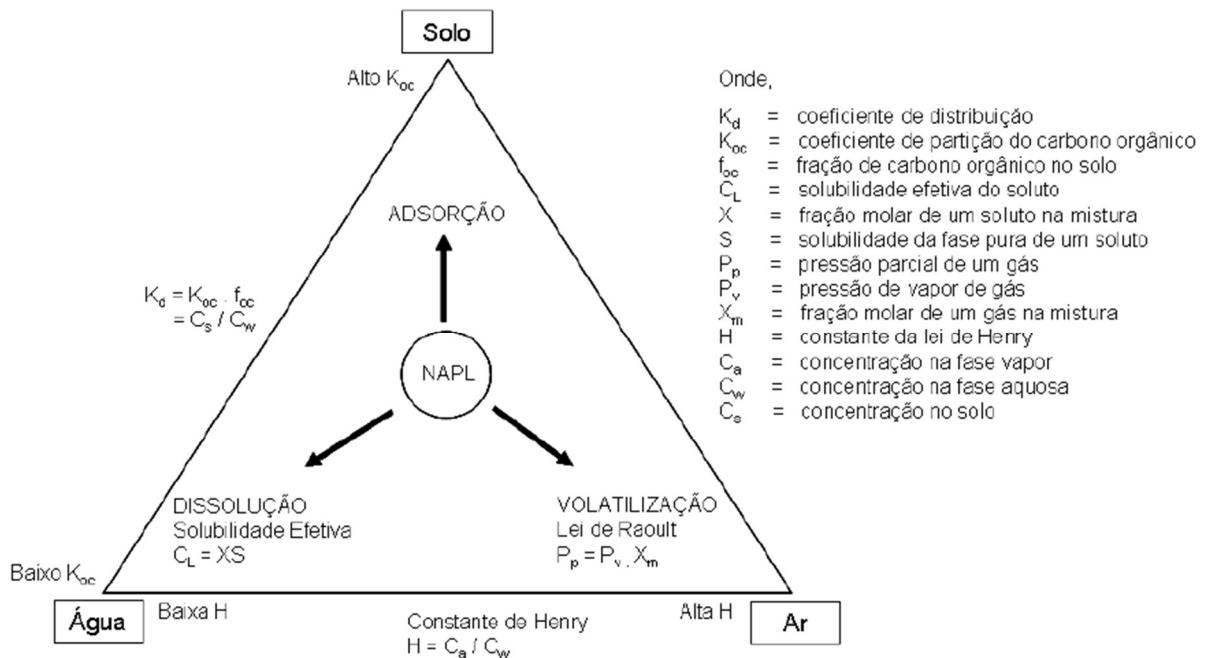
Quando liberado na água ou no solo, o 1,1,2-TCA evapora, pouco do produto é perdido por adsorção nos sedimentos ou por biodegradação. É altamente solúvel em água (4.590 mg/l) e volátil (23 mm Hg), podendo persistir no aquífero ou em subsuperfícies, quando o meio não permitir sua volatilização (USEPA, 2019).

A mobilidade dos compostos organoclorados aumenta com o aumento da razão densidade/viscosidade (PANKOW E CHERRY, 1996). Cunha (2010) conclui que, pelo fato de os compostos organoclorados apresentarem baixos valores de viscosidade, seu caminho percorrido em subsuperfície pode se dar juntamente com o da água. Cerretti (2018) compara a viscosidade dos organoclorados com a viscosidade dinâmica da água a 20°C (em torno de 1 cP), quando conclui que a menor viscosidade do PCE e dos subprodutos de degradação potencializa a migração destes compostos na zona saturada do solo.

Os compostos organoclorados, quando estão presentes no solo em fase residual na zona não saturada, onde os poros estão parcialmente preenchidos por vapores, por terem elevada pressão de vapor, podem se apresentar em fase gasosa (SCIULLI, 2008). A constante de Henry (H) apresenta a relação entre a pressão de vapor e a fração molar, variando de acordo com a temperatura, o que indica a tendência à volatilização dos compostos organoclorados. Quanto maior a pressão de vapor, mais volátil será o composto organoclorado (CERRETTI, 2018), aumentando o risco a saúde de potenciais receptores que venham a inalar os compostos organoclorados presentes no aquífero (CUNHA, 2010).

A Figura 1 ilustra os processos que direcionam a partição do contaminante no solo, ar e água em subsuperfície.

Figura 1- Processos que direcionam a partição do contaminante no solo, ar e água em subsuperfície



Fonte: adaptado CUNHA, 2010.

Por serem substâncias orgânicas líquidas de lipossolubilidade e volatilidade variadas, associado ao pequeno tamanho molecular, a principal via de exposição aos compostos organoclorados é a inalação (SALGADO, 2004). Diante da alta toxicidade e potencial efeito carcinogênico, a inalação dos compostos organoclorados pode causar depressão do sistema nervoso e danos no fígado e rins, dentre outros problemas de saúde (CETESB, 2021). Vale ressaltar que o composto organoclorado cis-1,2-Dicloroeteno (cis-1,2-DCE) não é considerado composto carcinogênico, ainda que possua padrões legais de referência (CETESB, 2021). Dessa forma, não é possível calcular o risco gerado devido à inalação de vapores quando realizada a Avaliação de Risco à Saúde Humana (CERRETTI, 2018).

4.2 Degradção dos organoclorados

No ambiente, a transformação e degradação dos organoclorados depende das características físico-químicas dos compostos e do meio que se encontram. Os processos de degradação podem ser bióticos ou abióticos (BADIN et al., 2016).

4.2.1 Degradação biótica

A degradação biótica é a degradação dos compostos organoclorados, que ocorre sem a intervenção do homem, através de reações químicas, físicas e biológicas e, devido à presença de micro-organismos ativos adequados em condições favoráveis. Esse processo é capaz de reduzir a massa, toxicidade, mobilidade e volume de contaminação no solo ou na água subterrânea (BADIN et al, 2016).

Os compostos organoclorados sofrem degradação através do processo de descloração redutiva, que, principalmente em condições anaeróbicas, consiste na retirada gradual dos átomos de cloro da estrutura molecular, em função da redução química, que é substituído por hidrogênio (PANKOW E CHERRY, 1996). Outros mecanismos mais comuns para descloração são a descloração oxigenolítica onde, sob condições aeróbias, o cloreto é substituído por uma hidroxila derivada do oxigênio; e a descloração hidrolítica, onde o cloreto é substituído por uma hidroxila derivada da água (SUTHERSAN; PAYNE, 2005).

A descloração redutiva biótica sequencial dos compostos organoclorados em água subterrânea ocorre com a degradação do PCE, que contém 4 átomos de cloro em sua estrutura molecular, e produz, consecutivamente: o composto TCE, com 3 átomos de cloro; 1,1 dicloroeteno (1,1-DCE), cis-1,2-DCE e trans-1,2-DCE, todos com 2 átomos de cloro cada; e, por fim, o CV, com 1 átomo de cloro (SCIULLI, 2008).

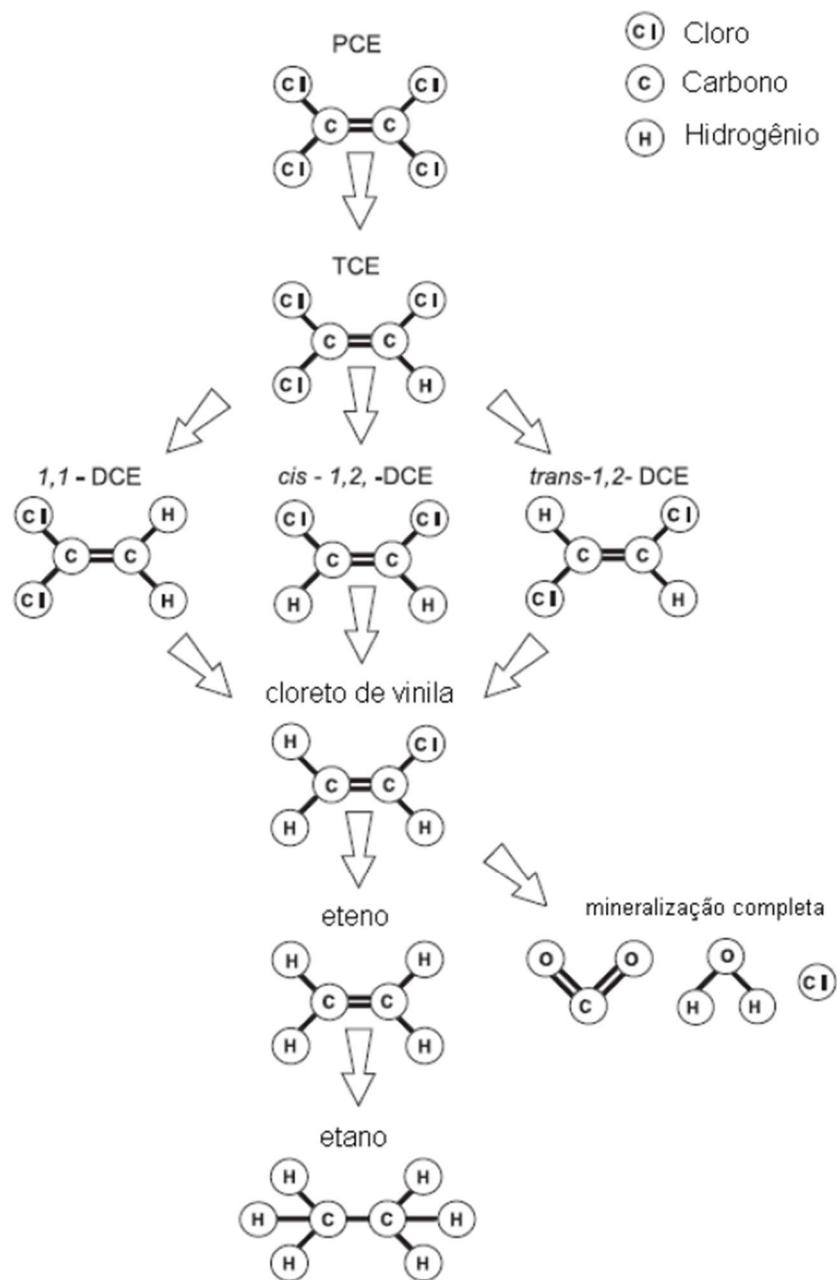
Ambientes anaeróbicos redutores podem propiciar a degradação do 1,1,2-TCA (ZHAO et al, 2015) e PCE, mas podem ocasionar acúmulo de CV. Isso acontece porque, conforme os átomos de cloro são removidos da molécula, menos energia é gerada e a velocidade de atenuação diminui, produzindo um subproduto de degradação lenta (SCIULLI, 2008). O CV, eventualmente, forma etenos não tóxicos, compostos etanos (C_2H_6), gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e cloreto (Cl^-); porém, a ausência de oxigênio no interior da pluma limita a degradação do CV para eteno ou sua completa mineralização, que formaria dióxido de carbono e água (SUTHERSAN; PAYNE, 2005).

Em ambientes aquáticos aeróbicos, o 1,1,2-TCA não é facilmente biodegradável e, em solo, sua meia vida de biodegradação é de 6 a 12 meses (USEPA, 2019). Zhao et al. (2015) apresentam um estudo com o primeiro relato de decloração metabólica redutiva de 1,1,2-TCA predominantemente para 1,2-Dicloroetano (1,2-DCA) e cloroetano, e para traços de CV e eteno, em 20 dias, onde identificam enzima responsável por este processo. Com o co-cultivo da enzima e bactéria conhecida capaz de degradar TCE, foi possível

observar completa decloração de 1,1,2-TCA e TCE em eteno em 48 dias, sem produção de CV, indicando uma possível estratégia para aplicação em biorremediação *in situ*.

A sequência de degradação natural dos compostos organoclorados PCE e TCE é ilustrado na Figura 2.

Figura 2- Rota de degradação natural dos principais compostos organoclorados

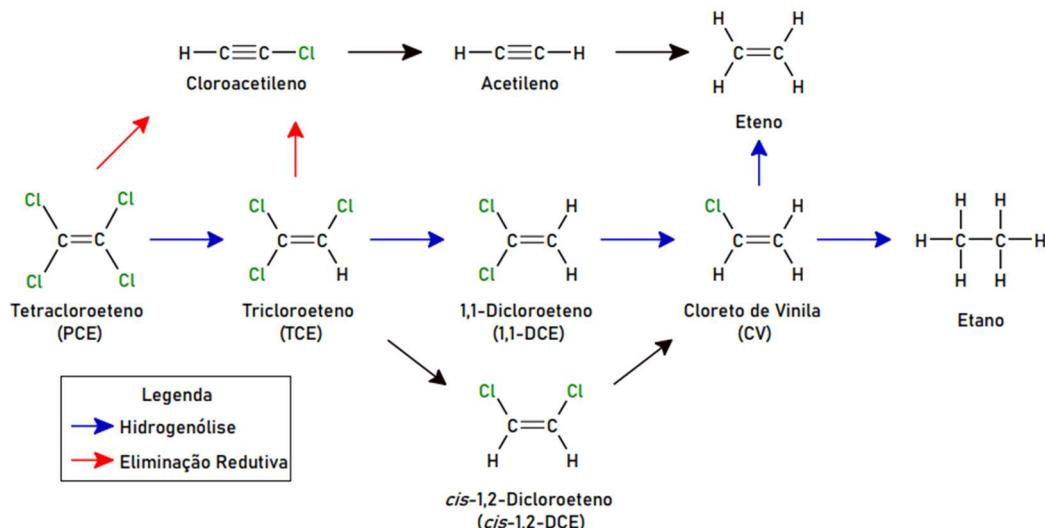


Fonte: SCIULLI, 2008

4.2.2 Degradação abiótica

Leite (2020) cita a eliminação redutiva, a hidrogenólise, a desidroalogenação e a hidrólise como os processos mais observados na degradação abiótica dos compostos organoclorados. A Figura 3 apresenta as possíveis vias de degradação abiótica dos compostos organoclorados.

Figura 3- Caminhos e produtos da degradação abiótica de etenos clorados



Fonte: Leite (2020).

A hidrogenólise é a quebra da ligação de carbono/cloro e a substituição do átomo de cloro por hidrogênio. Pode ocorrer em sistemas abióticos quanto bióticos e é a principal via de degradação de etenos clorados. A eliminação redutiva envolve a transferência de dois elétrons para a molécula alvo e a eliminação de dois átomos de cloro, é a reação abiótica mais comum para organoclorados (LEITE, 2020).

Na água, existem evidências de que o PCE não seja prontamente degradado. Segundo Sciulli (2008), a hidrólise provavelmente é o estudo mais abrangente realizado para transformações abióticas de compostos organoclorados. Considerando pH 7 e temperatura da água entre 10 e 25 °C, e dependendo das concentrações de íons hidroxilas (OH^-) em solução, a meia vida do PCE é de $1,3 \times 10^6$ anos. Ou seja, esse composto é extremamente estável e praticamente não reage com as hidroxilas presentes na água subterrânea. Segundo Salgado (2004), estudos demonstraram que a transformação do PCE

na hidrólise química pareceu ocorrer somente em temperaturas elevadas e pH > 10, e mesmo assim em velocidade muito lenta.

A degradação abiótica de organoclorados por minerais de ferro reativos foi observada em estudos de laboratório e de campo, podendo ocorrer por meio de reações de eliminação redutiva (LEITE, 2020). He et al. (2015) mostram que vários minerais têm uma faixa de reatividade para organoclorados. A cinética da reação é também influenciada por fatores como pH, matéria orgânica natural, íons metálicos coexistentes e concentração de sulfeto no sistema. Os produtos de degradação das reações abióticas vão depender das vias de degradação e dos compostos originais.

No meio aquático, o 1,1,2-TCA não hidrolisa em pH 7, mas tem meia vida de hidrólise de 85 dias em pH 9, favorecendo sua degradação em meio alcalino (USEPA, 2019). Maness et al. (2012) identifica 1,1,2-TCA e 1,2-Dicloroetano (1,2-DCA) como resistentes à transformação por ferro zero valente, limitando as abordagens de remediação físico-química.

A avaliação e monitoramento dos processos de atenuação natural de organoclorados é longo e, por serem compostos que oferecem risco a saúde humana, os órgãos ambientais muitas vezes não aceitam essa opção como principal alternativa de remediação. Assim, outro processo de degradação abiótica a ser considerado são as reações químicas de oxidação, onde há a perda de elétrons, ou de redução, onde ocorre o ganho de elétrons, de acordo com o estado de oxidação do carbono em cada molécula. Essas reações ocasionam alterações moleculares nos compostos orgânicos, capazes de transformá-los em produtos menos nocivo para o meio ambiente, na maioria dos casos (CUNHA, 2010).

Nesse contexto, a técnica de oxidação química *in situ* (ISCO) vem sendo utilizada em áreas contaminadas por organoclorados pois, além de promover a redução de massa de contaminantes no local, apresenta resultados mais rápidos, se comparado com a atenuação natural. Vale ressaltar a importância de se verificar a formação de intermediários nos processos de degradação química, a fim de garantir que não estejam sendo formados produtos mais tóxicos do que os compostos originalmente presentes na área.

4.3 A técnica de oxidação química *in situ* (ISCO)

A oxidação química *in situ* (ISCO) é um processo de degradação de natureza abiótica e consiste na aplicação de um agente oxidante na região de interesse, com o objetivo de oxidar os contaminantes até a sua mineralização, formando em última instância CO₂ e H₂O (RODRIGUEZ et al., 2012). Segundo Sciulli (2008), a ISCO é um método capaz de destruir compostos organoclorados usando a reação direta com oxidantes aplicados em subsuperfícies. Em condições adequadas, os compostos organoclorados são diretamente mineralizados, transformando-os principalmente em CO₂ e H₂O.

Os oxidantes utilizados com mais frequência para ISCO são o permanganato (MnO₄), persulfato (S₂O₈), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o ozônio (O₃). Suas reações e potencial de óxido-redução são apresentados na Tabela 2 (CERRETTI, 2018; RODRIGUEZ et al., 2012).

Tabela 2- Principais oxidantes, reações e potenciais de óxido-redução

Oxidante e Reações	Potencial de óxido-redução (Eh)
Permanganato	
MnO ₄ ⁻ + 4 H ⁺ + 3 e ⁻ → MnO ₂ + 2 H ₂ O	1.7 V (ion permanganato)
Peróxido de Hidrogênio (Fenton)	
H ₂ O ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → 2 H ₂ O	1.8 V (peróxido de hidrogênio)
2 •OH + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → 2 H ₂ O	2.8 V (radical hidroxila)
•HO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → 2 H ₂ O	1.7 V (radical hidroperóxido)
Ozônio	
O ₃ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2.1 V (ozônio)
2 O ₃ + 3 H ₂ O ₂ → 4 O ₂ + 2 •OH + 2 H ₂ O	2.8 V (radical hidroxila)
Persulfato	
S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 e ⁻ → 2 SO ₄ ²⁻	2.1 V (persulfato)
•SO ₄ ⁻ + e ⁻ → SO ₄ ²⁻	2.6 V (radical sulfato)

Fonte: Cerretti (2018)

A oxidação química deve ser utilizada como alternativa de remediação quando os contaminantes estão presentes no solo saturado ou franja capilar, nas fases dissolvidas e adsorvidas. É importante destacar que, na existência de contaminantes em fase livre e em zona não saturada, outras tecnologias de remediação precisam ser aplicadas em conjunto com a ISCO, para o sucesso da remediação, como extração de fase livre e extração de vapor do solo (USEPA, 2008).

Características da área, como propriedades físicas, composição geoquímica e condições físico-químicas do aquífero, concentração e propriedades químicas dos contaminantes, devem ser avaliadas previamente à aplicação da técnica, pois podem alterar a eficácia do processo (SCIULLI, 2008). Compostos presentes naturalmente no solo podem reagir quimicamente em subsuperfícies durante a percolação do oxidante, diminuindo sua concentração no meio e inviabilizando economicamente a aplicação da oxidação química. Esse aspecto é medido a partir da demanda de oxidante natural (SOD) do meio, que é a quantidade de oxidante consumido por unidade de massa sólida do aquífero em determinado tempo (USEPA, 2004).

Características do solo como o teor de argila (distribuição granulométrica), teor de carbono orgânico (composição química) e composição mineralógica influenciam fortemente os fenômenos de sorção e dessorção. Essas variáveis são importantes na definição dos reagentes, dosagem, tempo de contato, transporte dos reagentes em subsolo e nas condições de reação de oxidação dos poluentes, e contribuem para a escolha da técnica de remediação *in situ* (RODRIGUEZ et al., 2012). Para definir o oxidante adequado, é fundamental considerar as propriedades de reatividade do composto com o contaminante de interesse, estabilidade do oxidante em subsuperfície e seu consumo através da SOD (SCIULLI, 2008).

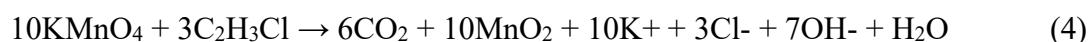
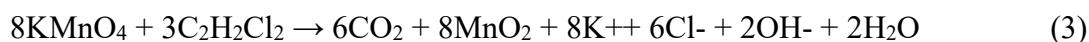
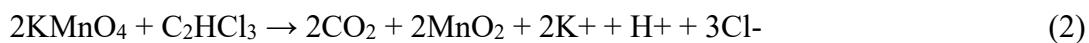
Segundo último levantamento da CETESB (2020), nas 3.774 áreas que se encontram em remediação ou com remediação finalizada, 384 áreas implantaram a ISCO. Pode-se constatar que essa técnica está entre as cinco mais utilizadas (extração multifásica, bombeamento e tratamento, recuperação de fase livre e atenuação natural monitorada) para remediação de água subterrânea (zona saturada).

Como vantagens, a ISCO pode ser aplicada para uma ampla gama de contaminantes e as fases aquosa, adsorvida e não aquosa dos contaminantes são alvos das reações de oxidação. É uma técnica de remediação relativamente rápida e capaz de destruir os contaminantes *in situ*, reduzindo os custos de tratamento posterior de resíduos, como é o caso da técnica de bombeamento e tratamento, por exemplo. Pode apresentar desvantagens de aplicação quando a SOD do solo ou aquífero contaminado é alta; pode não ser efetiva para contaminantes localizados em áreas de baixa permeabilidade, onde pode ocorrer o retorno dos contaminantes após tratamento (*back diffusion*); além da precipitação de minerais durante a remediação, que pode provocar a obstrução dos poros (USEPA, 2004).

O estado físico do oxidante (sólido, líquido ou gás) diferencia sua aplicação no aquífero. As mais comuns são injeção através de poços verticais, aplicação por *direct-push*, trincheiras horizontais e *soil mixing* (CERRETTI, 2018).

4.3.1 Permanganato de potássio

O permanganato de potássio (KMnO_4) é um composto químico inorgânico, forte agente oxidante, capaz de degradar diferentes compostos orgânicos, destruindo suas moléculas (SCIULLI, 2008). É formado por íons potássio (K^+) e permanganato (MnO_4^-). As reações químicas com os organoclorados PCE, TCE, DCE e CV ocorrem, respectivamente, conforme equações 1 a 4 (SIEGRIST et al., 2011):



Segundo Hu e Chou (2002), o permanganato tem grande afinidade na oxidação de compostos contendo cadeias de carbono de ligação dupla, que sob condições normais de pH e temperatura são quebradas espontaneamente, convertendo compostos intermediários instáveis em dióxido de carbono. Embora o permanganato oxide ampla gama de contaminantes, há exceções para compostos como etanos clorados, benzeno, clorofórmio e PCBs (SIGRIEST et al., 2011).

O permanganato pode persistir na subsuperfície por meses, variando de acordo com a concentração e o volume do oxidante injetado e características físico-químicas e geológicas da área de atuação. Essas características contribuem para o transporte advectivo e dispersivo, junto com o fluxo de água subterrânea, persistindo por mais tempo no aquífero e reagindo com os contaminantes alvo (CUNHA, 2010); e para o transporte difusivo do oxidante em materiais de baixa permeabilidade, como argila siltosa (STRUSE et al., 2002).

A taxa de reação dos compostos organoclorados com o KMnO₄ na fase dissolvida depende da concentração de ambos. O aumento da dosagem do KMnO₄ aumentará a oxidação do contaminante e consumo do permanganato. Entretanto, sua diminuição poderá causar a redução na cinética das reações, levando à coexistência entre contaminante e permanganato e, consequentemente, diminuindo a efetividade da oxidação química (CUNHA, 2010).

A avaliação para dosagem correta do KMnO₄ é essencial para o sucesso da oxidação de organoclorados e é obtida pela demanda natural de oxidantes no solo (SOD). Reagentes de ocorrência natural, como matéria orgânica, ferro (Fe II) ou outros metais reduzidos no solo, reduzem a eficiência da oxidação, por não haver diferenciação do KMnO₄ entre compostos orgânicos e inorgânicos oxidáveis naturalmente presentes no solo (CUNHA, 2010).

Como vantagem da aplicação do permanganato de potássio na ISCO, temos sua pronta disponibilidade para reação com os contaminantes, o processo de aplicação é fácil, o tempo de tratamento e reação são rápidos, o íon permanganato é relativamente estável e possui meia vida longa, favorecendo a probabilidade de o reagente entrar em contato com o contaminante no aquífero, e não há geração de resíduos (CUNHA, 2012). Em relação às desvantagens, podem ocorrer alterações na geoquímica e permeabilidade do aquífero devido à precipitação de sólidos de dióxido de manganês (MnO₂) (HU E CHOU, 2002) e há possibilidade de mobilização de metais presentes no solo em fase adsorvida durante o período de tratamento (CUNHA, 2010).

As reações de oxidação do permanganato produzem dióxido de manganês (MnO₂) e o seu acúmulo na subsuperfície pode interferir na transferência de massa e reduzir a permeabilidade do meio, que é atribuída à presença não uniforme de MnO₂ nos poros, devido à adsorção, dificultando a passagem da solução oxidante pelos poros, reduzindo a velocidade no transporte do oxidante (SIEGRIST et al, 2011; MELO, 2012).

O aumento da concentração de metais na água subterrânea durante a ISCO pode ocorrer pela presença de elevados níveis de metais na composição do KMnO₄ e pela mobilização de metais pré-existentes no solo que são sensíveis as reações de redox e variações de pH ocasionado pelos oxidantes (MELO, 2012).

Por ser derivado da extração de minérios, o permanganato de potássio sólido pode apresentar impurezas, que incluem sais e traços de metais (antimônio, bário, chumbo,

ferro, zinco). Quando comparados aos padrões de potabilidade da água subterrânea, essas concentrações podem ser relevantes e necessitam de monitoramento. Assim, embora sua eficácia em reduzir a massa de organoclorados no meio seja elevada, a procedência e composição do permanganato de potássio deve ser avaliada (CUNHA, 2010).

4.3.2 Persulfato de sódio

O persulfato é manufaturado como sais de sódio, potássio e amônio, porém a forma de sódio é a mais comumente utilizada em aplicações ambientais (BLOCK et al, 2004). Para Costa (2013), o persulfato de sódio é o mais adequado para aplicação em tratamento de efluentes por ser o mais solúvel dentre os sais, apresentando elevado potencial de oxidação e alta estabilidade.

Persulfato de sódio (Na_2SO_4) é um pó branco sólido em condições normais de temperatura e pressão e, por décadas, foi aplicado em sítios de remediação ambiental para oxidar quimicamente os contaminantes dentro de uma variedade de meios (SCOT et al, 2014). É um oxidante forte, capaz de degradar boa parte dos compostos organoclorados (etenos, etanos e metanos). A forma mais tradicional de aplicação na ISCO é através da dissolução em água e posterior injeção em poços verticais que permeiam a zona saturada do aquífero (CERRETTI, 2018).

Possui uma química complexa, podendo ser utilizado sem ativação ou com ativação (SIEGRIST et al., 2011). A escolha do sistema ativador é primordial para maximizar a eficácia da oxidação com persulfato. Quando utilizado sem ativação, a oxidação dos compostos orgânicos ocorre diretamente por troca de elétrons, com uma taxa de reação cineticamente lenta. Quando ativado, o persulfato pode gerar radicais em meio aquoso com maior potencial de oxirredução, como hidroxila e sulfato, com estimativa de potencial iguais a 2,7 V e 2,6 V, respectivamente. Esses radicais são considerados potentes espécies oxidantes, que produzem maior eficiência na remediação (BLOCK, et al., 2004).

A ativação pode ocorrer por processos químicos, como ativação alcalina com solução básica concentrada (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, por exemplo), com pH próximo de 11 – 12 (SIEGRIST et al, 2011), ativação por formas de ferro, principalmente ferro (Fe II), por ativação térmica, com aquecimento da água subterrânea em temperaturas

na faixa de 40°C a 90°C (BERTAGIA, 2021), e por sistema de oxidante duplo, com peróxido de hidrogênio (reagente Fenton) (BLOCK et al., 2004).

A ativação alcalina promove a conversão de radicais sulfato em radicais hidroxila, conforme equação (5), devido à alta concentração de aníons hidróxido em pH alcalino (SIEGRIST et al., 2011) e foi demonstrada por Block et al. (2004) ser muito eficaz na degradação de todos os contaminantes orgânicos, incluindo os etanos clorados como 1,1,2-TCA.



Crini e Taylor (2007) avaliaram experimentalmente o persulfato de sódio para destruição de contaminantes BTEX em solo poroso contaminando e concluíram que a ativação alcalina com pH 11 do persulfato é menos eficiente que as demais avaliadas (Fe II e peróxido de hidrogênio) devido à decomposição muito rápida do persulfato em condições alcalinas.

O persulfato pode reagir com os elementos presentes no aquífero, comprometendo a oxidação através da redução da persistência do oxidante e da geração de reações que não são do interesse da remediação (OLIVEIRA et al., 2016) ou aumentar a eficiência da degradação através da ativação gerada pela reação do persulfato com a matriz do aquífero, como por exemplo, nos solos ricos em ferro (Fe II) (SIEGRIST et al., 2011). Apesar de reagir com elementos presentes naturalmente no solo e aquífero, o persulfato tem menos atração por orgânicos naturais, sendo mais eficaz em solos com alto teor de orgânicos, se comparado com o íon permanganato (BROWN, 2003).

Rodriguez et al., (2012) realizou experimentos para verificar a influência das características dos solos na remediação por oxidação com persulfato de sódio e constatou que solos com alto teor de matéria orgânica reagem de maneira distinta, seletiva, mais lentamente e demanda mais oxidante do que solos pobres em matéria orgânica, e que, solos com ferro (Fe II) natural não melhora substancialmente o desempenho do persulfato com adição de ferro (Fe II).

O persulfato tem potencial de formação de subprodutos halogenados e resíduos do oxidante, como elevadas concentrações de sulfato de sódio dissolvidos em água subterrânea. Além disso, podem alterar as concentrações de metais na água através da modificação do pH, com oxidação de metais devido ao seu caráter ácido e à injeção de

ativadores. Dessa forma é recomendado o monitoramento dos metais concomitantemente às ações de remediação (SIEGRIST et al., 2011).

4.4 Parâmetros que interferem na escolha do oxidante

4.4.1 Parâmetros do solo

Conhecer as características do solo, como composição mineralógica, teor da fração de argila, teor de espécies redutivas, teor de matéria orgânica e quantidade de ferro (Fe II) otimiza o processo de remediação (RODRIGUEZ et al., 2012). O solo pode interagir com o oxidante, favorecendo a formação de radicais livres e evitando o acesso do oxidante até o contaminante alvo, devido à oxidação de espécies (orgânicas e inorgânicas) reduzidas presentes no aquífero ou pela alteração das condições hidráulicas do solo (OLIVEIRA, 2015).

Minerais reduzidos (ferro, manganês, enxofre) em fase dissolvida ou adsorvida podem consumir o oxidante em subsuperfície, dependendo do potencial de redução do meio e da composição química da matriz sólida, como por exemplo, da concentração de ferro (OLIVEIRA, 2015).

A verificação das condições hidráulicas do solo é muito importante, uma vez que a baixa permeabilidade pode dificultar a dispersão do oxidante. E ainda, solos com alto teor de argila podem favorecer os mecanismos de sorção, dificultando o contato do oxidante com o contaminante alvo (ANDRADE, 2016). Solos permeáveis, por sua vez, podem apresentar melhor transporte do oxidante em meio aquoso e melhor resultado na oxidação com reagentes de cinética lenta, como o persulfato (RODRIGUEZ et al., 2012).

A condutividade hidráulica (K) é uma propriedade do solo que também depende do fluido que escoa no meio. Em solos granulares, fatores como características dos sólidos que o compõe e tipo de fluido influenciam na condutividade hidráulica. Considerando a água como fluido, a condutividade hidráulica em solos saturados pode variar conforme apresentado na Tabela 3 (LEME, 2020).

Tabela 3- Condutividade hidráulica de diferentes tipos de solo

Tipo de solo	K (cm s ⁻¹)
Cascalho	$10^2 - 1$
Areia grossa	$1 - 10^{-2}$
Areia fina	$10^{-2} - 10^{-3}$
Argila sedimentada	$10^{-3} - 10^{-5}$
Argila	$< 10^{-6}$

Fonte: Leme, 2020.

A permeabilidade intrínseca (k) é uma constante, função apenas do solo, associada à condutividade hidráulica (LEME, 2020). Condutividades hidráulicas muito baixas dificultam a permeabilidade do oxidante no meio, diminuindo o raio de atuação. A Tabela 4 mostra a relação condutividade hidráulica e permeabilidade intrínseca relacionado à efetividade da oxidação.

Tabela 4- condutividade hidráulica e permeabilidade intrínseca relacionado à efetividade da oxidação

Condutividade Hidráulica K (m/s)	Permeabilidade Intrínseca k (m ²)	Efetividade da oxidação química
$K > 10^{-7}$	$k > 10^{-14}$	Efetivo para geralmente efetivo
$10^{-7} < K < 10^{-8}$	$10^{-14} < k < 10^{-15}$	Possivelmente efetivo. Necessário levantar mais informações
$K < 10^{-8}$	$K < 10^{-15}$	Pouco efetivo para não efetivo

Fonte: adaptado USEPA (2004).

Oliveira (2015) avaliou a interação do oxidante persulfato com três solos brasileiros (latossolo vermelho, latossolo vermelho amarelo e neossolo quartzarênico) e como poderiam interferir na sua capacidade de oxidação e alteração das condições hidráulicas do solo. Foram realizados ensaios de bancada com persulfato (1 g/l e 14 g/l) e os resultados mostraram que o decaimento do persulfato seguiu modelo de primeira ordem, e o consumo do oxidante não foi finito. A redução do pH da solução causou a lixiviação do alumínio e do ferro, devido à dissolução dos minerais, e os óxidos de ferro apresentaram maior interação com persulfato. O ferro mobilizado pode ter participado como catalizador da reação e parte do ferro pode ter sido precipitado como óxido cristalino, favorecendo a obstrução dos poros, com redução da condutividade hidráulica.

Solos ricos em ferro (Fe II) podem ser mais adequados à ISCO, sem necessidade de catalisadores no caso do oxidante persulfato (RODRIGUEZ et al., 2012). No caso do oxidante permanganato de potássio, pode ocorrer a formação do precipitado dióxido de manganês, diminuindo a porosidade e permeabilidade do solo. A compreensão a respeito da interação do oxidante com o solo é necessária para o dimensionamento do projeto de remediação quanto à escolha da técnica, escolha dos reagentes e possíveis catalisadores (OLIVEIRA, 2015).

4.4.2 Demanda de alcalinidade

Alcalinidade é um parâmetro que estima a capacidade de tamponamento do sistema água/constituente iônico, principalmente sais de ácidos fracos e bases fortes, frente a mudanças de pH. As principais espécies responsáveis pela alcalinidade em corpos de água são bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-) (SOUTO et al, 2014).

A análise de demanda de alcalinidade em ensaios de tratabilidade indica a quantidade de íons na água que reagem para neutralizar os íons de hidrogênio, traduzindo a capacidade da água de neutralizar os ácidos, expressando a capacidade de tamponamento da água e sua condição de resistência a mudanças do pH (CERRETTI, 2018).

4.4.3 Teor de carbono orgânico (TOC)

O TOC indica quanto de material orgânico total existe presente na amostra de solo ou de água subterrânea do meio físico, tanto naturalmente quanto decorrente dos compostos químicos orgânicos, disponível para adsorver os contaminantes orgânicos. Baixos valores de TOC sinalizam baixo SOD, validando a continuidade dos testes para ensaios de tratabilidade com oxidação química (CERRETTI, 2018).

A forma com que o contaminante interage com a matéria orgânica influencia diretamente na disponibilidade do contaminante para o meio. Quanto maior o TOC presente no solo, maior a capacidade do solo em adsorver contaminantes orgânicos e menor a disponibilidade destes para a água subterrânea (SILVÉRIO, 2008).

Na ISCO, o carbono orgânico reage diretamente com o oxidante na degradação das SQI e no consumo do oxidante, levando à necessidade de maiores quantidades de oxidantes que seria necessária pelos contaminantes sozinhos. O conteúdo de carbono orgânico no solo pode variar conforme Tabela 5 (SCIULLI, 2008):

Tabela 5- Teores de concentração de carbono orgânico no solo

CONTEÚDO DE CARBONO ORGÂNICO	VALORES
Baixo	0 - 1%
Moderado	1 - 5%
Alto	> 5%

Fonte: Sciulli (2008).

Sciulli (2008) conclui que o TOC é um fator significativo no cálculo da demanda de oxidante, pois a demanda estequiométrica para oxidar o carbono orgânico é aproximadamente 14 vezes superior à demanda para oxidar o PCE, ou seja, considerando uma formação com teor de carbono orgânico no solo equivalente a 0,1%, são necessários aproximadamente 17 g de oxidante para cada kg de solo a ser tratado.

4.4.4 Demanda natural de oxidante (SOD) e demanda total de oxidante (TOD)

A Demanda natural de oxidante (SOD) quantifica a demanda de oxidante que é consumida pela matéria orgânica de ocorrência natural no solo (HÖNNIG, 2007). Em aquíferos que apresentam baixas concentrações de matéria orgânica e espécies inorgânicas reduzidas, como ferro e manganês, o valor de SOD tende a ser menor. Já em condições reduzidas e ricas em matéria orgânica, a SOD tende a ser maior, sugerindo que a massa de oxidante a ser injetado seja maior que a solicitada pelo contaminante, encarecendo o custo da oxidação (MELO, 2012).

A quantificação de SOD é requerida para avaliar a aplicabilidade da tecnologia ISCO e a dosagem correta do oxidante a ser utilizado na degradação dos compostos de interesse (XU; THOMSON, 2009). Todas as reações potenciais que podem consumir o oxidante devem ser determinadas, porém, a heterogeneidade geoquímica e litológica do solo impossibilita a determinação de reações específicas, sendo recomendados ensaios de

bancada para determinar a SOD (CERRETTI, 2018).

Reconhecendo a importância do SOD como parâmetro crítico na aplicação da ISCO, o órgão de normalização americano *American Standard Testing Methods International* (ASTM) aprovou a “*Standard Test Method for Estimating the Permanganate Natural Oxidant Demand for Soil and Aquifer Solids*” (ASTM, 2016), que estabelece uma metodologia para a determinação de valores de SOD para o permanganato, com testes de 48 horas ou duas semanas.

A análise de SOD é geralmente calculada em ensaios de bancada, onde uma solução de concentração conhecida de oxidante é adicionada à uma quantidade específica de solo contaminado, por um período de 48 horas. Após o tempo de reação, são determinadas as concentrações do oxidante residual extraído da solução e calcula-se o SOD pela diferença das concentrações inicial e final do oxidante (ASTM, 2016). Segundo Melo (2012), estudos indicam que testes para determinação da SOD com um maior tempo de duração podem ser mais representativos.

Cerretti (2018) realizou ensaio de bancada para avaliar a degradação de contaminantes organoclorados pela ação dos oxidantes permanganato de potássio e persulfato de sódio. Para dar base ao ensaio, inicialmente foi determinado a SOD, com solo e água subterrânea sem a presença de contaminante, utilizando 100 g de solo arenoso pouco argilo-siltoso e 100 ml de água subterrânea com dosagem de 10 g/l dos respectivos oxidantes, mantidos pelo período de 48 horas em condições semelhantes à natural e diariamente movimentados, garantindo a homogeneização e interação da mistura. Os resultados determinaram concentrações residuais de 9,8 g/l de persulfato de sódio e 9,5 g/l de permanganato de potássio, resultando em SOD de 0,2 e 0,5 g/l respectivamente.

A Demanda total de oxidante (TOD), além do consumo natural do próprio solo, leva em conta a presença do contaminante (HØNNIG, 2007). Ferreira (2018) realizou ensaio de bancada com 4 gramas de solo contaminado por mistura de diesel e biodiesel em 250 ml de água e oxidante persulfato de sódio em dosagens de 5, 10 e 20 g/l. Após 5 dias de teste, o consumo do persulfato foi de 1,2, 1,1 e 1,3 g/l, resultando em SOD de 0,3, 0,6 e 1,2 g/l respectivamente.

Um elevado valor de SOD indica que o próprio solo demanda oxidante, além da demanda da contaminação, o que pode resultar na inviabilidade de utilização da técnica de oxidação química. No geral, solos de granulometria fina com alta porcentagem de

carbono orgânico apresentam alta SOD, em comparação com areia grossa. Quanto maior a quantidade de matéria orgânica e minerais na forma reduzida presente no solo, bem como a presença de contaminantes, maior a demanda de oxidante (CUNHA, 2010).

Eskes (2004) realizou testes de SOD com KMnO₄ em três cidades do Estado de São Paulo, São José dos Campos (solo terciário com sedimentos aluvionares), Cotia (solo de alteração) e Limeira (solo terciário com sedimentos aluviais) e verificou que a média de SOD foi de 0,3 g KMnO₄/kg solo.

Levando em consideração que, em função dos baixos valores de intervenção em água subterrânea orientados pela CETESB (2021) (PCE = 40 µg/l, TCE = 4 µg/l, CV = 0,5 µg/l), e que pequenas quantidades de organoclorados podem impactar grandes volumes de aquíferos, Sciulli (2008) conclui que o cálculo da SOD tende a ser mais representativo na dosagem do oxidante a ser injetado em subsuperfície do que a TOD.

5. ÁREAS DE ESTUDO

O histórico ambiental e as características das áreas de estudo foram obtidas através de relatórios com informações das etapas de investigação desenvolvidas anteriormente nas áreas.

5.1 Estudo de Caso - Área 1

A área objeto de estudo (Área 1) tem 13.635,56 m² e está localizado na região metropolitana de São Paulo, com entorno imediato composto por áreas residenciais e comerciais. Entre as décadas de 1960 até 2010, funcionou as instalações de uma unidade industrial de produção de rolamentos, com atividades de usinagem, forjamento a frio, retífica, brunimento e tratamento térmico, utilizando os compostos organoclorados PCE e TCE como solventes.

Figura 4- Localização – Área 1



Fonte: Google Earth.

5.1.1 Histórico ambiental

No ano de 2000 foi descoberta a presença de óleo sobrenadante em fase livre no aquífero raso da área, devido ao manuseio de grandes quantidades de óleo solúvel da área de tratamento térmico e óleo de brunimento a partir da área de retifica. Até 2010, cerca de 62.000 litros de óleo em fase livre presentes na água subterrânea foram removidos, além da realização de diversos trabalhos de investigação da qualidade do solo e água subterrânea, todos com foco em hidrocarbonetos.

Em 2011, nas investigações ambientais para a venda do imóvel, foram coletadas as primeiras amostras para análise de compostos orgânicos voláteis (VOC) em solo e água subterrânea. Os compostos consistiam essencialmente em cis-1,2-DCE e CV, detectados no solo de forma limitada, sem indicação de fonte ativa para esses compostos e nos poços rasos que interceptavam o aquífero sedimentar raso na área de retifica e tratamento térmico. Neste mesmo ano, foi feito o descomissionamento e demolição dos edifícios industriais e remediação de solo e água subterrânea impactados por Hidrocarbonetos.

Totais de Petróleo (TPH) e VOC. Até agosto de 2012, foram removidas mais de 53 mil toneladas de solo impactado, cerca de 43 mil litros de água subterrânea e mais de 2.900 litros de fase livre de óleo.

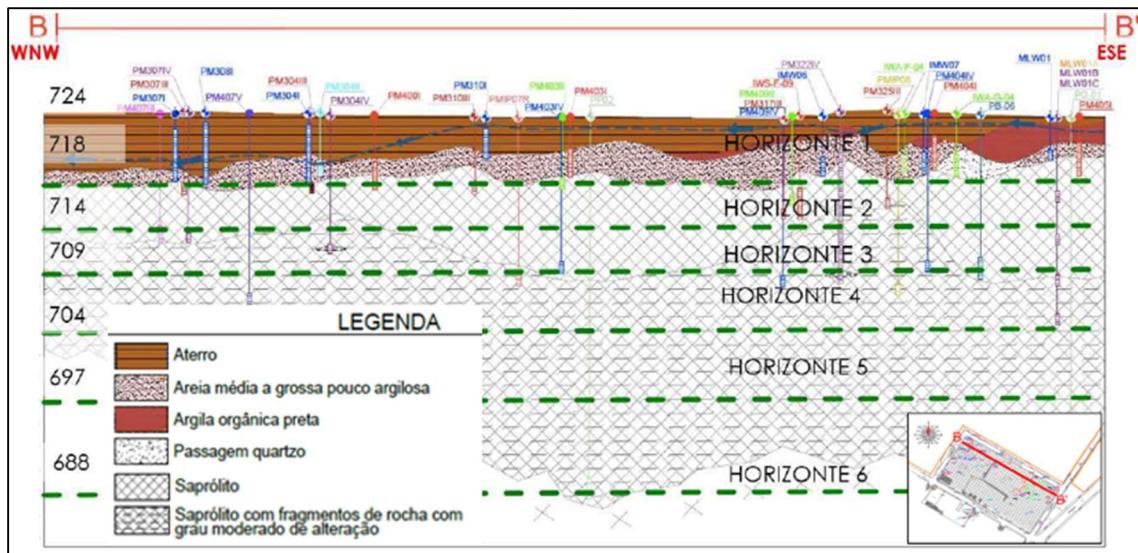
Em 2013 foi instalado um sistema de remediação de água subterrânea, que consistiu na Declaração Redutiva Aprimorada (ERD), um sistema de injeção de solução de melaço na subsuperfície, para melhorar a decomposição biológica natural e conversão dos VOC em produto inerte, barreira hidráulica, sistema de recirculação de água subterrânea e Sistema de Extração Multifásica (MPE), para remoção de óleo em fase livre remanescente no horizonte composto por areia na área oeste do site. Até 2015, foi removido mais de 18.904,82 toneladas de solo impactado com TPH e 123 m³ de efluente líquido tratado e reutilizado no local.

Ainda em 2015, após reaterro da área com solo limpo, foi realizada readequação e instalação da rede de poço de monitoramento além de investigações complementares para nova avaliação da qualidade da água subterrânea, a fim de caracterizar e delimitar as plumas de fase dissolvida de VOC e TPH, dentro e fora do site. O resultado desse trabalho indicou a presença de PCE, TCE, seus subprodutos de decomposição cis-1,2-DCE e CV, além de TPH e Benzeno, acima dos valores de referência utilizados para a área, em plumas ainda não delimitadas.

Os trabalhos de complementação de investigação detalhada e investigação para definir com mais precisão as áreas de atuação do sistema de remediação, baseado nas concentrações máximas aceitáveis (CMA) determinadas na Avaliação de Risco, são retomados no final de 2016 e, em 2017, um novo Plano de Intervenção é aprovado, com o objetivo de escolher um conjunto de medidas de intervenção voltadas para o gerenciamento ou mitigação do risco à saúde humana em áreas contaminadas para o empreendimento a ser implantado no local, de uso pretendido comercial.

Nesta etapa de complementação de investigação, os poços de monitoramento foram divididos por profundidade de instalação e o modelo conceitual da área foi atualizado por horizontes, como mostra a Figura 5. Na atualização do modelo conceitual, após remoção de solo contaminado, a matriz afetada a ser considerada para remediação é a água subterrânea, com plumas de fase dissolvida de VOC com acréscimo de concentrações de CV, principalmente nos horizontes 1, 2, 3 e 4.

Figura 5- Modelo conceitual - Área 1

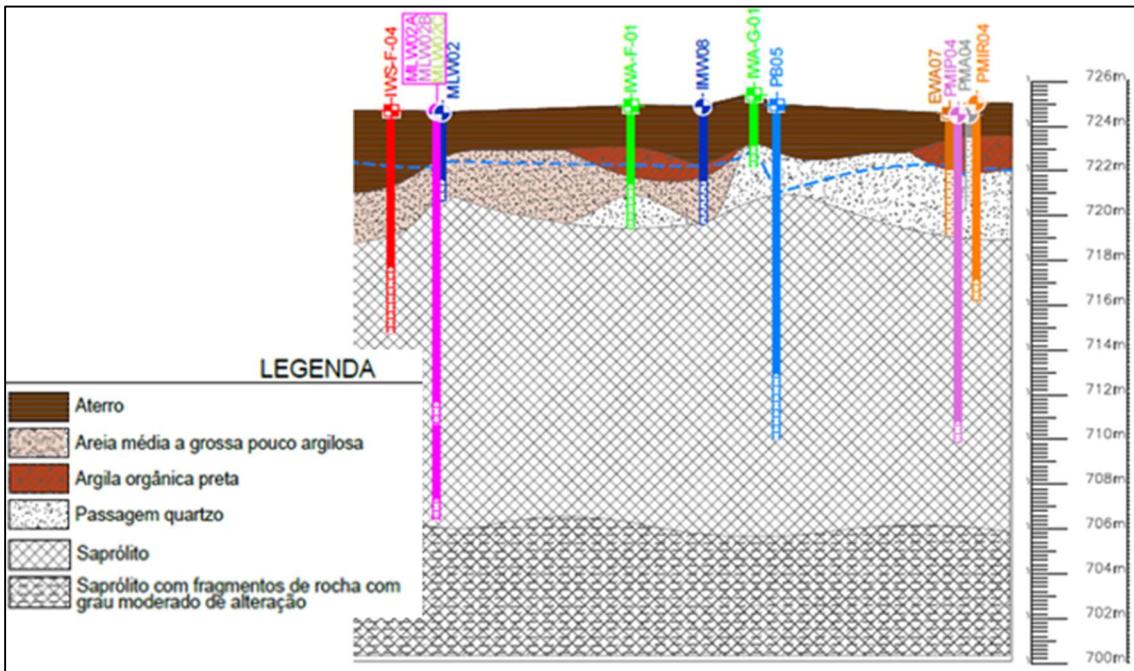


Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

5.1.2 Geologia e hidrogeologia

A geologia local é composta por seis camadas principais, de acordo com litologia, espessura e tipo de aquífero. A Figura 6 apresenta a coluna estratigráfica da área. A primeira camada é composta por aterro homogêneo formado por solo areno-argiloso, sobreposto a uma camada de argila orgânica a uma profundidade máxima de 7,5 m, seguida por uma camada de sedimentos aluvionares com predominância de areia fina, areia média e silte, seguida por saprolito raso composto por material pouco argiloso a uma profundidade máxima de 16 m, seguido por camadas de saprolito argiloso com fragmentos de alteração a uma profundidade máxima de 35 m.

Figura 6 – Coluna estratigráfica – Área 1



Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

O aquífero da área é livre e se divide em duas zonas comunicantes, sendo próximo à superfície, aquífero do tipo granular, associado a uma camada de aterro variado, sedimentos aluvionares e planície de inundação do Rio Pinheiros e a porções remanescentes dos sedimentos da Bacia de São Paulo. Abaixo, o aquífero é do tipo fissural, associado principalmente ao manto de intemperismo do embasamento cristalino, caracterizados por rochas do grupo Embu, tais como biotita gnaisse e gnaisse graníticos.

5.1.3 Parâmetros físico-químicos

A condutividade hidráulica média da área é de 10^{-3} cm/s e a média dos parâmetros físico-químicos analisados na água subterrânea do local, por horizontes, é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6- Parâmetros físico-químicos da água subterrânea por horizonte – Área 1

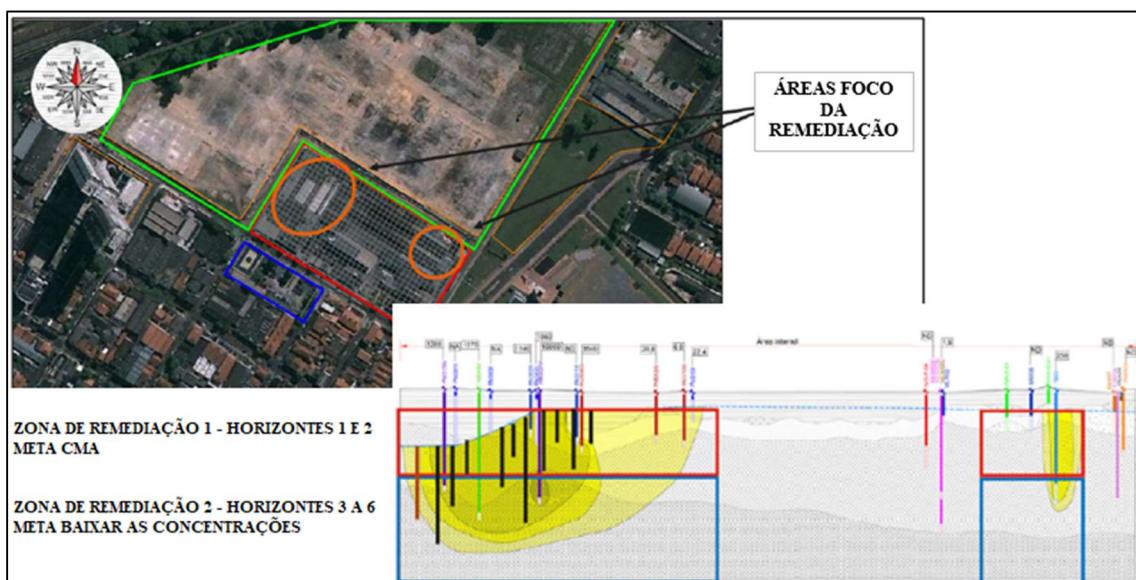
PARÂMETROS	HORIZONTE 1	HORIZONTE 2	HORIZONTE 3	HORIZONTE 4	HORIZONTE 5	HORIZONTE 6
	MÉDIA	MÉDIA	MÉDIA	MÉDIA	MÉDIA	MÉDIA
TEMPERATURA (°C)	24,54	24,88	25,15	25,42	24,23	27,00
pH	6,55	6,31	6,80	6,72	7,34	10,17
ORP (mV)	-13,71	7,16	14,61	38,26	-50,80	-180,57
OD (mg/L)	0,63	0,49	0,39	0,46	0,34	0,09
CE ((μ S/cm)	555,09	434,87	495,21	285,44	556,17	2554,33
TURBIDEZ (NTU)	93,96	56,33	71,79	35,67	90,00	28,00

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

5.1.4 Atualização do modelo conceitual e ações de remediação

Com a atualização do modelo conceitual, definiu-se que as ações de remediação deveriam ocorrer na zona de remediação 1, até 10 m de profundidade, entre os horizontes 1 e 2, para atingir as CMA calculadas para a área na Avaliação de Risco, uma vez que esta é a porção superior do aquífero e onde ocorre a volatilização dos compostos orgânicos voláteis para a zona não saturada, causando potencial risco a saúde humana para inalação de vapores em ambientes fechados. Foi considerado que a zona de remediação 2, entre os horizontes 3 a 6 consequentemente teriam influência da remediação, promovendo a redução e atenuação das concentrações nas zonas mais profundas. A caracterização das plumas de contaminação e as zonas de remediação são apresentadas na Figura 7.

Figura 7- Modelo conceitual da zona de remediação – Área 1



Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Além da geração do CV com a decomposição dos compostos organoclorados, apresentados no relatório de desempenho das atividades de remediação por ERD, e a estagnação das elevadas concentrações, o curto período de tempo por parte do empreendedor para o alcance das metas de remediação determinadas no Estudo de Avaliação de Risco à Saúde Humana justificou a mudança de técnica de remediação de água subterrânea que envolveu, dentre o conjunto de medidas remediadoras, a Oxidação Química *in situ* (ISCO), apresentada no Modelo Conceitual 4 (MCA 4) apresentado na Tabela 7.

Tabela 7- Modelo conceitual atualizado (MCA 4) – Área 1

ÁREA IMPACTADA	FONTE PRIMÁRIA	FONTE SECUNDÁRIA	MECANISMOS PRIMÁRIOS DE LIBERAÇÃO	VIA DE TRANSPORTE	MATRIZ AFETADA	SQI	RECEPTORES	RISCOS	MEDIDAS DE INTERVENÇÃO	CLASSIFICAÇÃO DA ÁREA
Área 1	Área de manuseio de grandes quantidades de óleo solúvel, óleo para brunitimento e óleo para tratamento térmico (desmobilizados em estudos anteriores)	Água subterrânea Composto adsorvido no solo	Lixiviação do contaminante para a água subterrânea	Água subterrânea	Água subterrânea	PCE TCE Cis+trans-1,2-DCE CV	Futuros trabalhadores de obra	Ingestão e contato dérmico com água subterrânea Inalação de vapores provenientes da água subterrânea	Restrição do uso de água subterrânea; ISCO; Parede e piso do subsolo com 50cm de espessura a fim de diminuir a taxa de intrusão de vapores	Área Contaminada em processo de Remediação ACRe
			Dispersão na zona saturada Volatização pela zona não saturada	Ar dos poros da zona não saturada	Vapores no solo	PCE TCE Cis+trans-1,2-DCE CV		Inalação de vapores em ambientes fechados	ISCO; Parede e piso do subsolo com 50 cm de espessura a fim de diminuir a taxa de intrusão de vapores; Uso de EPI (trabalhadores de obra)	

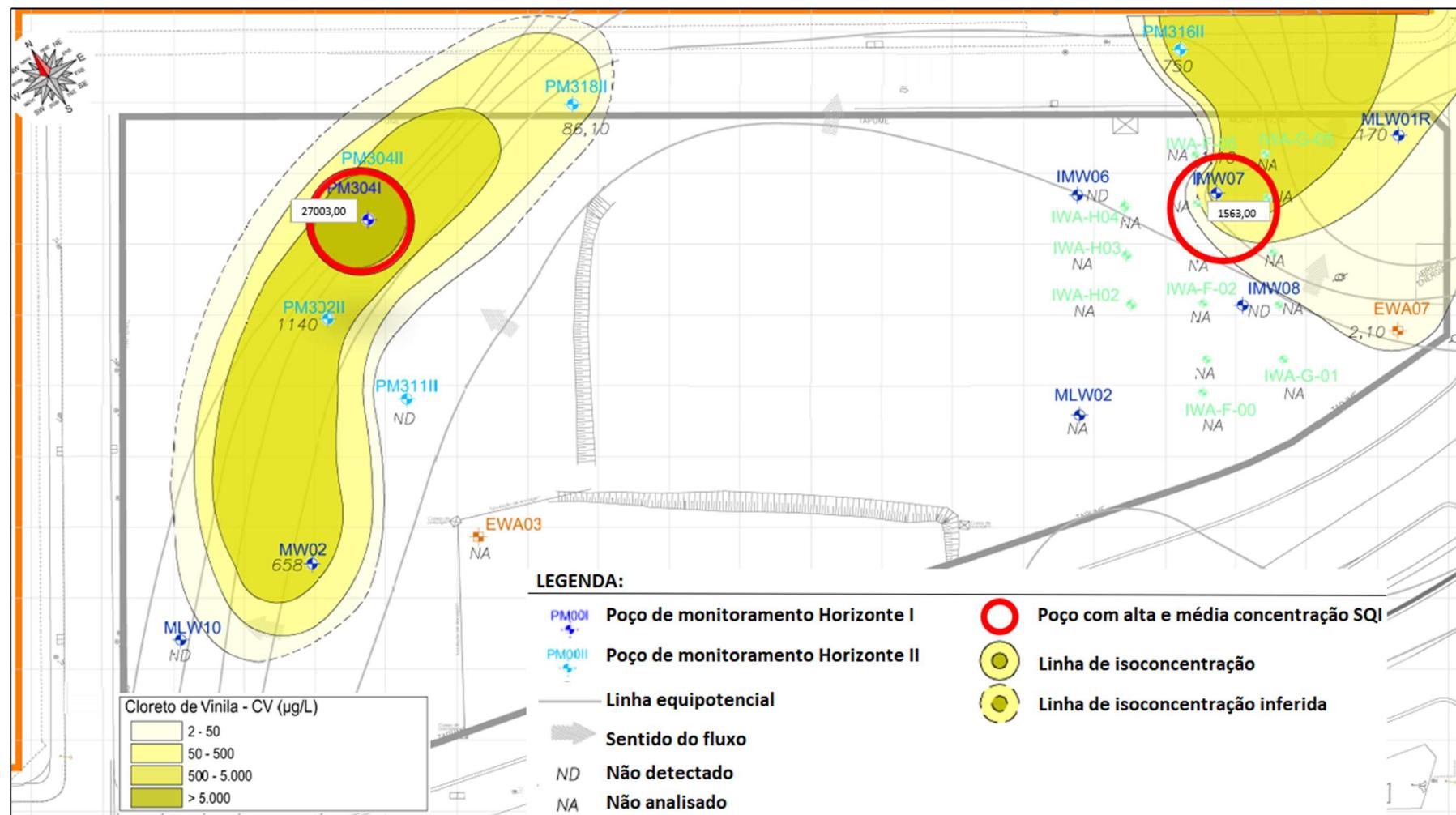
Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Para a alteração da técnica de remediação, foram realizados diversos testes preliminares e ensaio de tratabilidade para avaliar a viabilidade da nova proposta de remediação, uma vez que, alterar uma técnica de remediação redutora ERD para uma técnica oposta (ISCO), exige análise técnica aprofundada. Como a última injeção de solução de melaço foi aplicada em julho de 2014, foi necessário comprovar se houve tempo suficiente para o consumo natural do melaço tornando o meio o mínimo redutor possível e retornando às condições iniciais do potencial oxirredução.

O objetivo do ensaio de tratabilidade com a técnica de oxidação química foi de avaliar o desempenho dos oxidantes permanganato de potássio e persulfato de sódio ativado com hidróxido de sódio, a fim de estudar a viabilidade de aplicação da técnica e fornecer os dados necessários para implantar um sistema de remediação em larga escala, visando a degradação dos compostos organoclorados acima das metas de remediação de inalação de vapores em ambientes fechados.

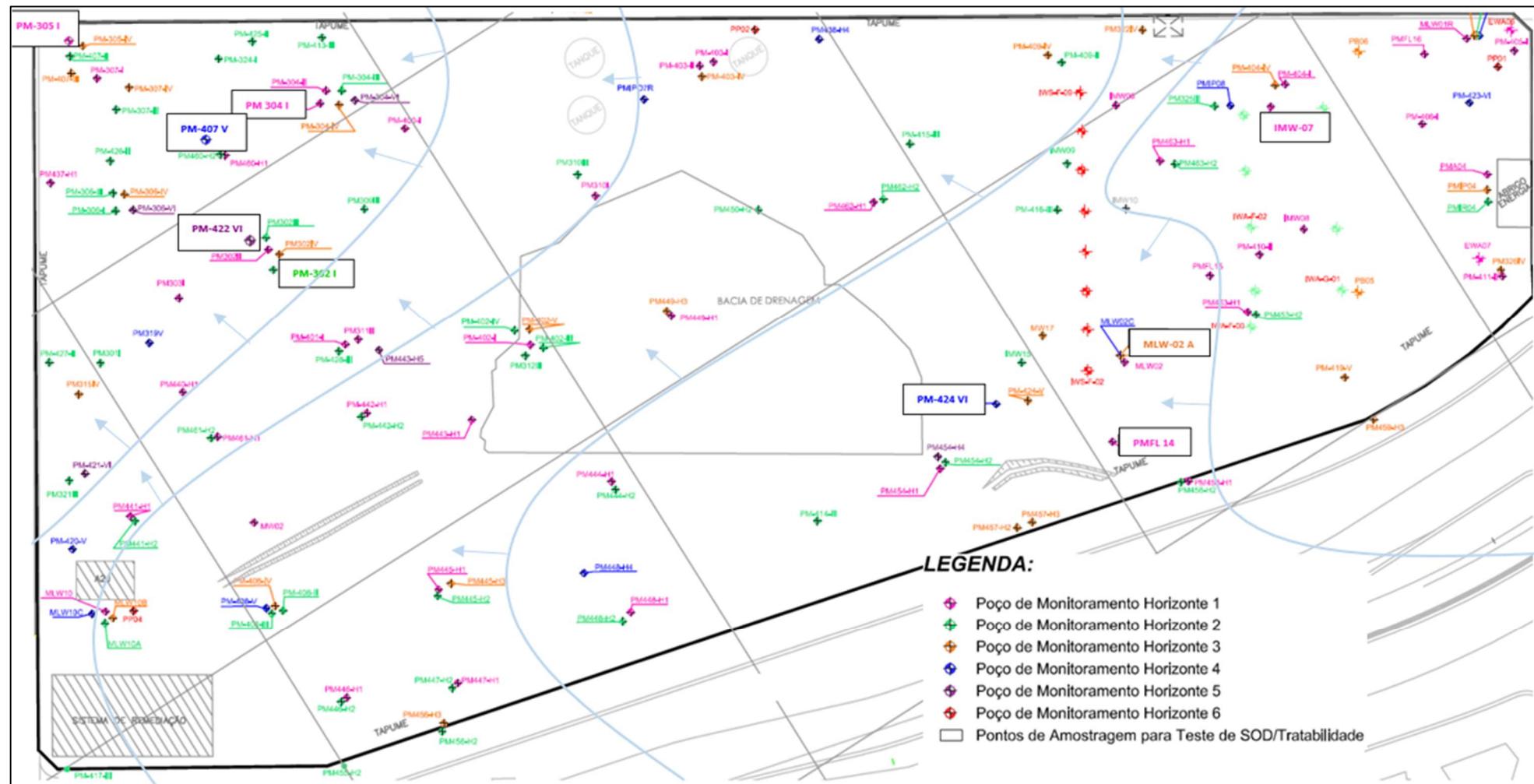
As concentrações de contaminantes foram divididas em altas e médias concentrações, e estão indicadas na Tabela 10. O poço PM 304 I foi utilizado para altas concentrações e o poço IMW-07 foi utilizado para médias concentrações de contaminantes. Ambos os poços foram utilizados para coleta do solo e água subterrânea para o ensaio de tratabilidade. A Figura 8 apresenta a localização dos poços com alta e média concentração de contaminantes (CV) e representação das plumas de contaminação e a Figura 9 apresenta a localização dos poços utilizados para o ensaio de tratabilidade da Área 1.

Figura 8 - Localização dos poços com alta e média concentração de contaminantes (CV) e representação das plumas de contaminação - Área 1



Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Figura 9 - Localização dos poços de monitoramento amostrados no ensaio de tratabilidade - Área 1



Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

5.2 Estudo de Caso 2 – Área 2

A área objeto de estudo (Área 2) tem 45.495,50 m² e está localizado na região metropolitana de São Paulo, com entorno imediato composto predominantemente por ocupação comercial e industrial, com poucas áreas residenciais. O início da ocupação industrial da área de interesse data de 1950, onde funcionou as instalações de uma unidade industrial de produção de vassouras e escovas. Em meados de 1960, a área foi ocupada por uma indústria atuante na produção de memórias para computadores, circuitos integrados e impressoras de linha e, em 1995, passou a atuar também com reparação e manutenção de computadores e periféricos.

Figura 10 - Localização – Área 2



Fonte: Google Earth.

5.2.1 Histórico ambiental

Em 2014, para o processo de desativação industrial, foi contratada a etapa de Avaliação Preliminar que mapeou as áreas potenciais de contaminação desde a primeira ocupação industrial. No levantamento de informações do entorno, foi verificado na lista de áreas contaminadas da CETESB (2014), cadastro de área a montante da área de interesse, apresentando contaminação de organoclorados. Em consulta aos estudos disponibilizados, as

plumas verificadas extrapolavam os limites da indústria, avançando em direção a área de interesse.

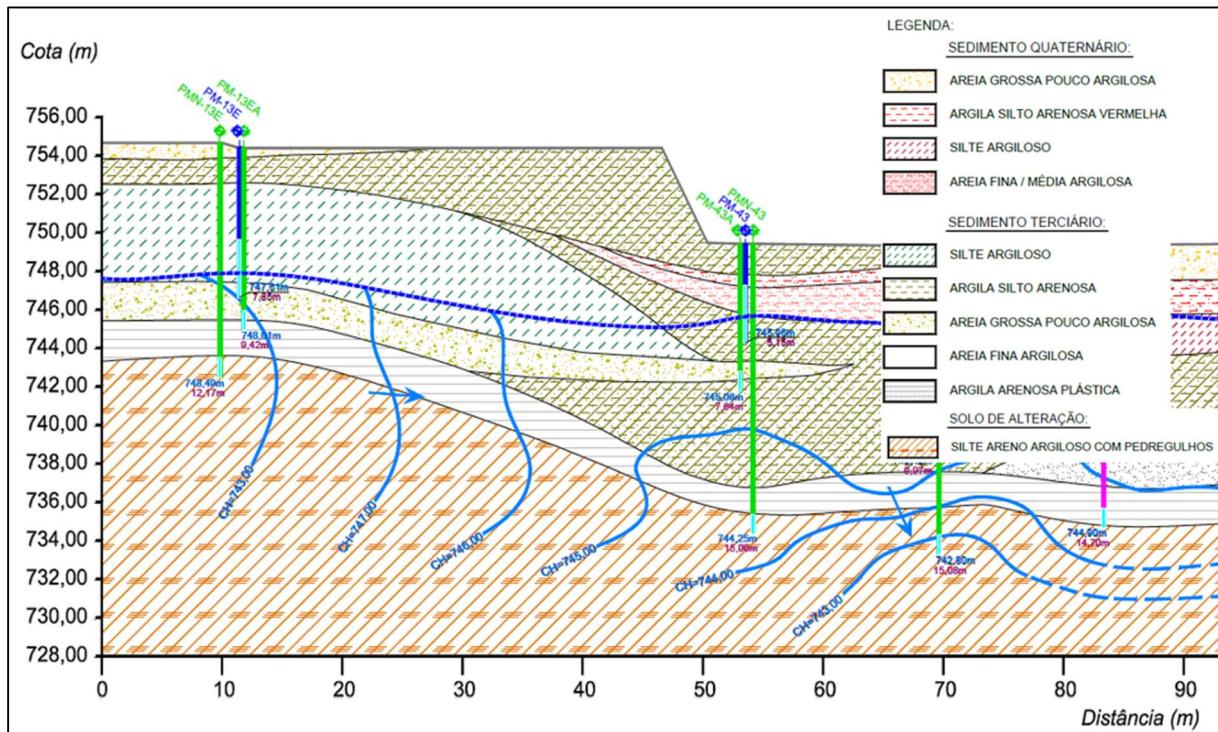
Finalizadas as etapas de Investigação Confirmatória e Detalhada, os resultados apresentaram concentrações de PCE, TCE, cis 1,2-DCE, CV, 1,1-DCE, 1,1-DCA e 1,2-DCA com valores acima do valor orientador da CETESB (2014) nos poços amostrados na área de estudo. Os resultados da avaliação de risco à saúde humana verificaram risco carcinogênico e não carcinogênico para as vias de exposição por inalação em ambientes fechados para o composto PCE, e ingestão de água subterrânea para os compostos PCE, TCE, CV, 1,1-DCA e 1,2-DCA.

No aquífero, evidenciaram-se duas fontes primárias para as anomalias detectadas na área. Uma delas estava localizada na porção oeste da área de interesse, relacionada com atividades pretéritas realizadas pela empresa, visto que em seu processo produtivo consta a utilização de 1,1,2-TCA e TCE como solvente empregados para limpeza de peças. A outra anomalia foi observada na porção leste da área de interesse, que não tem histórico de atividades produtivas; a indústria a montante apresenta contaminação por organoclorados. Portanto, confirma-se que os hot-spots estão a montante ou no limite da área de interesse.

5.2.2 Geologia e hidrogeologia

A descrição geológica local foi obtida a partir de informações levantadas durante as atividades de investigação e perfuração do solo para instalação dos poços de monitoramento. A área encontra-se sobre uma camada de aterro argilo-siltoso arenoso fino a grosso, apresentando matéria orgânica e entulho, seguida por sedimentos aluvionares depositado sobre sedimentos quaternários da planície de inundação do córrego Jurubatuba, sedimentos terciários da Bacia Sedimentar de São Paulo de composição predominantemente argilo-siltosa pouco arenosa e solo de alteração de rocha, assentado sobre rochas pré-cambrianas pertencentes ao Complexo Embu, caracterizadas por granitos, migmatitos, gnaisses e xistos heterogêneos de estruturas variadas. A Figura 11 apresenta a coluna estratigráfica local.

Figura 11 - Coluna estratigráfica – Área 2



Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Foi identificado um aquífero raso, com profundidade entre 1,10 e 7,76 metros, tendo o sentido de deslocamento do fluxo subterrâneo radial, sendo que a região leste do terreno apresenta fluxo preferencial para nordeste, em direção ao Rio Pinheiros, e a região oeste do terreno apresenta fluxo preferencial para noroeste, em direção à Represa Guarapiranga. Os níveis mais profundos do aquífero apresentam o mesmo sentido de fluxo verificado no raso, indicando interconectividade entre os níveis e livre até o topo rochoso, identificado a partir de 18,50 metros de profundidade, onde torna-se impenetrável ao equipamento.

5.2.3 Parâmetros físico-químicos

A média dos parâmetros físico-químicos analisados na água subterrânea do local é apresentado na Tabela 8. A condutividade hidráulica do aquíferos tem valor médio de $1,62 \times 10^{-4}$ cm/s.

Tabela 8- Parâmetros fisico-químicos da água subterrânea – Área 2

PARÂMETROS	AQUÍFERO RASO MÉDIA
TEMPERATURA (°C)	21,92
pH	5,21
ORP (mV)	182,30
OD (mg/L)	1,07
CE ((μ S/cm)	307,67
TURBIDEZ (NTU)	136,00

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

5.2.4 Atualização do modelo conceitual e ações de remediação

Para a remediação, o plano de intervenção contemplou (i) ISCO com persulfato de sódio ativado com hidróxido de sódio; (ii) e redução química utilizando, mistura redutora (ferro zero valente e matéria orgânica) e (iii) com ferro zero valente. Nos ensaios de tratabilidade e piloto realizados em 2016, os resultados apontaram melhor desempenho na degradação dos etenos clorados com a técnica de redução química utilizando mistura redutora. Contudo, nenhuma técnica apresentou degradação total dos contaminantes e, tanto nos dois ensaios de tratabilidade e ensaio piloto de redução química, apresentaram elevação nas concentrações de CV.

Em 2017, após realizar monitoramento pré-remediação de água subterrânea, os resultados indicaram a manutenção das concentrações dos organoclorados com os compostos PCE, TCE e 1,1,2-TCA acima da CMA de inalação de vapor em ambientes fechados. Diante do novo cenário e levando em consideração que, nos ensaios de tratabilidade realizados em 2016, não foi considerado o composto 1,1,2-TCA, definiu-se a necessidade de revisar o modelo conceitual, apresentado na Tabela 9, e novo ensaio de tratabilidade de oxidação química utilizando o permanganato de potássio e o persulfato de sódio ativado com hidróxido de sódio foi proposto.

As concentrações de contaminantes foram divididas em altas e médias concentrações, e estão indicadas na Tabela 10. O poço PM-42 foi utilizado para altas concentrações e o poço PM-03 R foi utilizado para médias concentrações de contaminantes, suas localizações e plumas podem ser vistas nas Figuras 12 e 13, respectivamente. Ambos os poços foram utilizados para coleta do solo e água subterrânea para o ensaio de tratabilidade. A Figura 14 apresenta a localização dos poços utilizados para o ensaio de tratabilidade da Área 2.

Tabela 9- Modelo conceitual atualizado (MCA 4) – Área 2

ÁREA IMPACTADA	FONTE PRIMÁRIA	FONTE SECUNDÁRIA	MECANISMOS PRIMÁRIOS DE LIBERAÇÃO	VIA DE TRANSPORTE	MATRIZ AFETADA	SQI	RECEPTORES	RISCOS	MEDIDAS DE INTERVENÇÃO	CLASSIFICAÇÃO DA ÁREA
Área 2	Aporte externo		Lixiviação do contaminante para a água subterrânea	Água subterrânea	Água subterrânea	1,1,2-TCA PCE TCE CV	Futuros trabalhadores de obra	Ingestão e contato dérmico com água subterrânea Inalação de vapores provenientes da água subterrânea	Restrição do uso de água subterrânea; ISCO	Área Contaminada em processo de Remediação ACRe
	Área de atividades produtivas da ocupação industrial preterita	Água subterrânea Composto adsorvido no solo	Dispersão na zona saturada Volatização pela zona não saturada	Água subterrânea Ar dos poros da zona não saturada	Vapores no solo	1,1,2-TCA PCE TCE CV	Futuros residentes do local	Inalação de vapores em ambientes fechados	ISCO; se necessário - SVE; Uso de EPI (trabalhadores de obra)	

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Figura 12 - Localização do poço com alta concentração de SQI e representação da pluma de PCE - Área 2

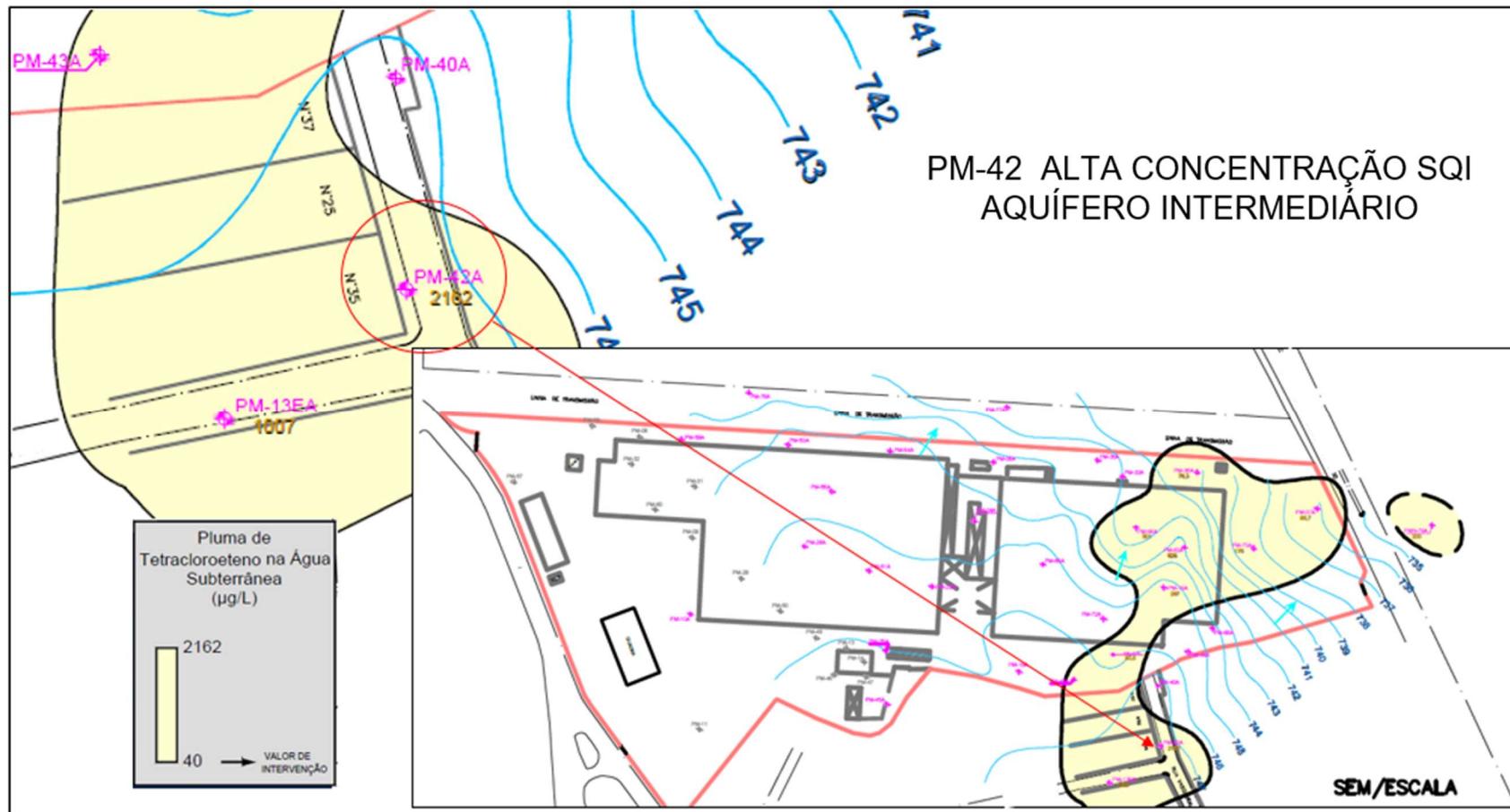
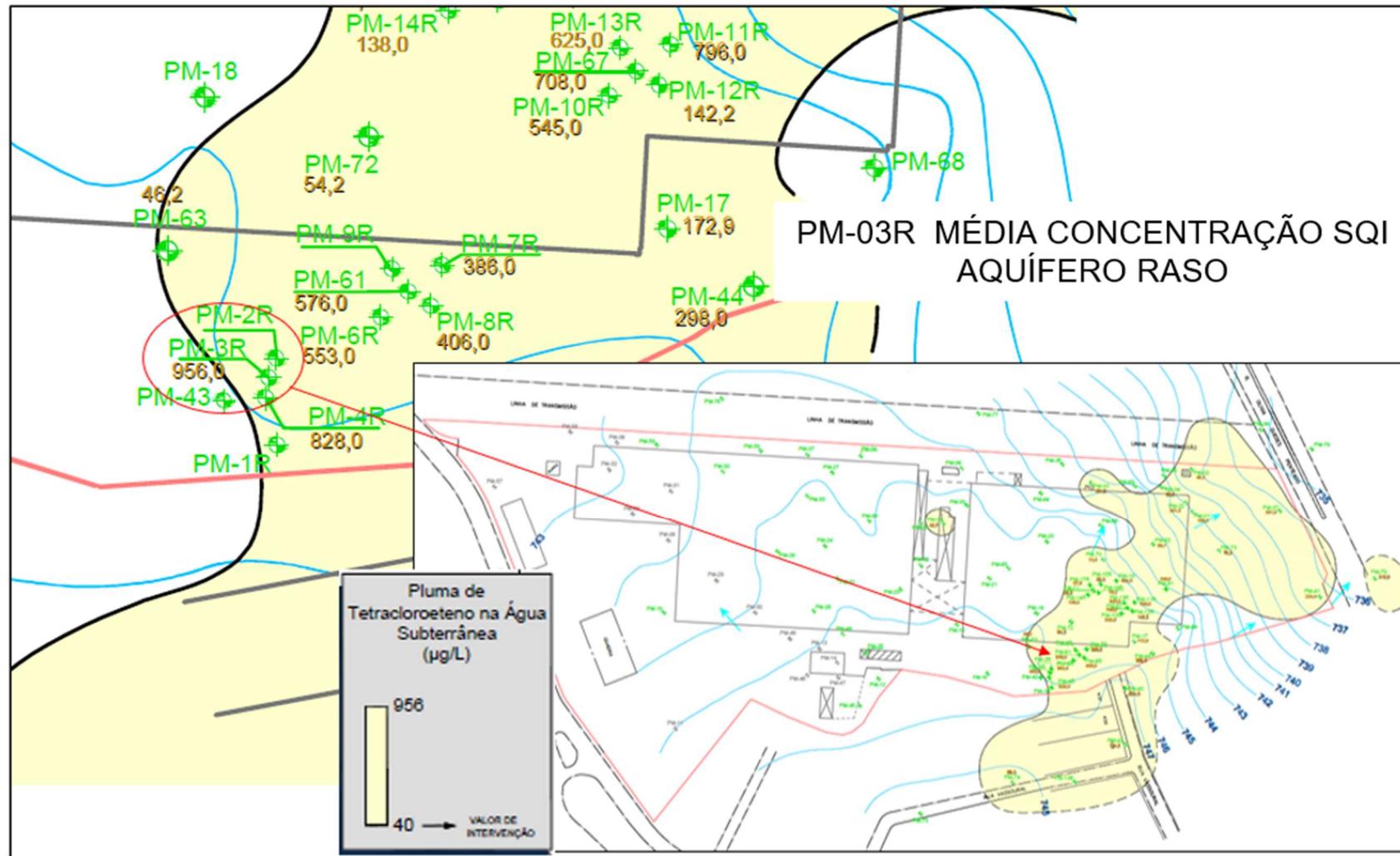
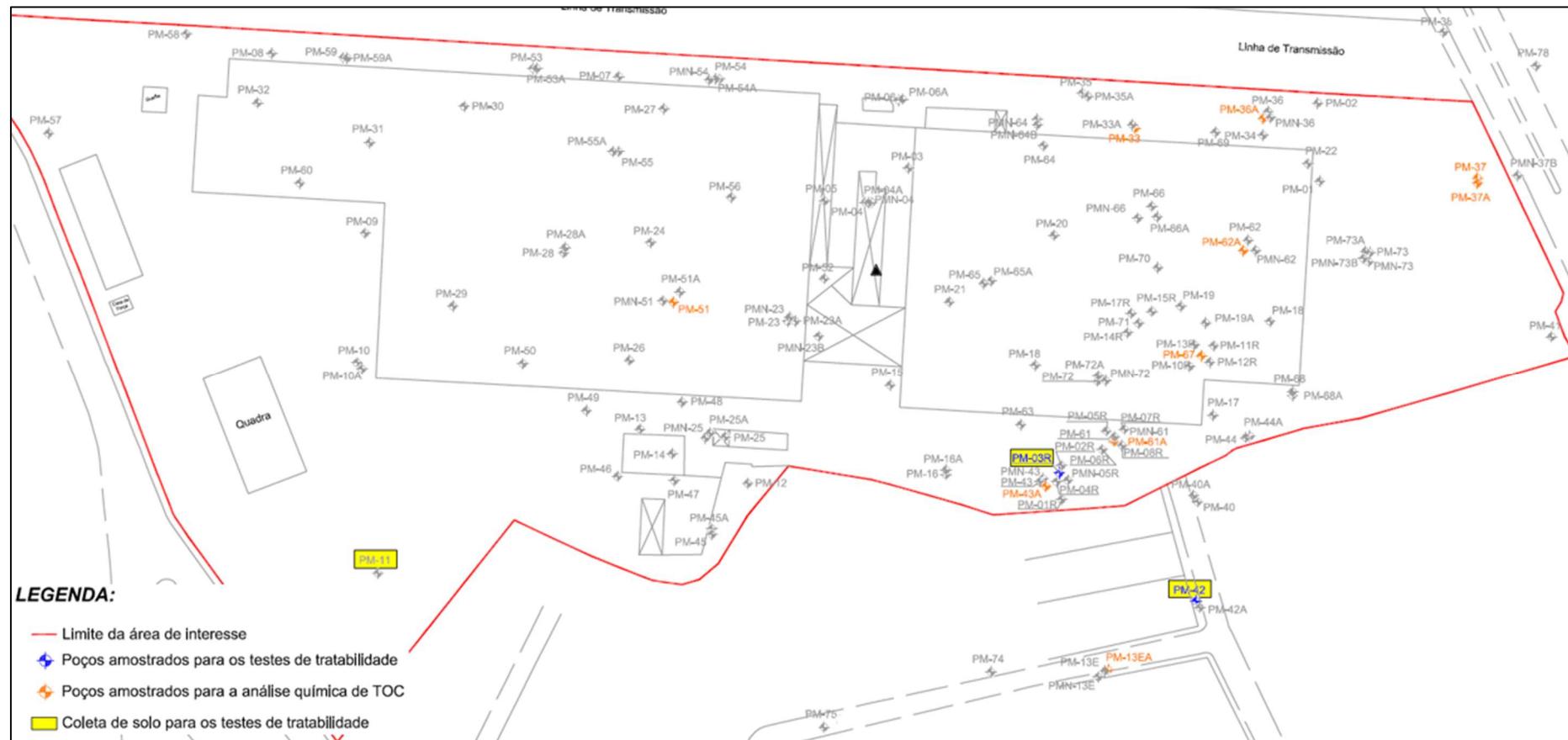


Figura 13 - Localização do poço com média concentração de SQI e representação da pluma de PCE - Área 2



Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Figura 14 - Localização dos poços de monitoramento amostrados no ensaio de tratabilidade – Área 2



Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos dois estudos de caso, a coleta de amostras de solo e água subterrânea e os ensaios e análises químicas, foram realizadas no laboratório Bachema, especializado em meio ambiente e creditado pelo INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, segundo a norma NBR ISO/IEC 17025/2005.

Na Área 1, as coletas e ensaios foram realizados entre os meses de janeiro e fevereiro de 2017. Na Área 2 as coletas e ensaios foram realizadas entre os meses de fevereiro e março de 2018.

A Tabela 10 apresenta os poços de monitoramento (PM) analisados como alta e média concentração nos ensaios de tratabilidade da Área 1 e Área 2, e suas respectivas concentrações no último monitoramento realizado em cada área, antes dos ensaios de tratabilidade. As SQI definidas para análise do presente trabalho foram as que, nas amostras de água subterrânea coletadas para o ensaio de tratabilidade, apresentaram concentrações acima da CMA calculadas para as áreas.

Tabela 10 - Concentrações das SQI dos PM analisados com alta e média concentração

Área 1				Área 2			
PARÂMETROS ($\mu\text{g/l}$)		MONITORAMENTO PRÉ REMEDIAÇÃO (12/2016)		PARÂMETROS ($\mu\text{g/l}$)		MONITORAMENTO PRÉ REMEDIAÇÃO (02/2017)	
SQI	CMA	PM-304 I (alta) ($\mu\text{g/l}$)	IMW-07 (média) ($\mu\text{g/l}$)	SQI	CMA	PM-42 (alta) ($\mu\text{g/l}$)	PM-03 R (média) ($\mu\text{g/l}$)
PCE	721,00	<LQ	962,00	PCE	690,00	2162,00	956,00
TCE	50,00	<LQ	192,00	TCE	42,60	1253,00	6,80
CIS-1,2-DCE	ND	79066,00	2882,00	CV	96,90	53,00	100,40
CV	96,90	27003,00	1563,00	1,1,2-TCA	28,11	423,00	< LQ

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

As coletas de água subterrânea e solo nas duas áreas foram determinadas com base no histórico de monitoramento da água subterrânea e das concentrações de contaminantes, principalmente considerando o monitoramento realizado antes de cada ensaio de tratabilidade.

As amostras definidas como de alta e média concentrações de contaminantes foram selecionadas de acordo com as concentrações históricas de cada área. “Alta concentração” se refere aos pontos de *hotspot*, poços com histórico de altas concentrações de SQI e muito acima das CMA calculadas para cada área. Já os poços com histórico de concentração expressiva de SQI, com valores próximos das CMA calculadas para a área, são identificados como de “média concentração”.

A seguir, serão detalhados os materiais e métodos utilizados em cada estudo de caso.

6.1 Coleta de amostras de solo

A coleta de solo, nos dois estudos de caso, seguiu as especificações da norma ABNT NBR 15492/2007 – sondagem de reconhecimento para fins de investigação ambiental (ABNT, 2007), com perfuração por trado manual de diâmetro de 4” ao lado de poços instalados em outros projetos, com o histórico de composição química já conhecido. Durante a perfuração, as amostras foram avaliadas quanto às suas características litológicas e indícios de contaminação e, após a seleção das amostras, cada uma foi acondicionada em recipientes diferentes para evitar a mistura de materiais e armazenadas em temperatura controlada de 4°C, seguindo os procedimentos da ABNT NBR 16435/2015 – controle da qualidade na amostragem para fins de investigação de áreas contaminadas – procedimentos (ABNT, 2015).

Para as Áreas 1 e 2, as amostras coletadas de solo saturado foram, principalmente, do solo de alteração, camada em que as plumas de contaminação (água subterrânea) estão localizadas.

6.2 Coleta de amostras de água subterrânea

As amostras de água subterrânea, nos dois estudos de caso, seguiram as orientações da norma técnica ABNT NBR 15847/2010 – amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – método de purga (ABNT, 2010). Foram coletadas de poços de monitoramento instalados em trabalhos anteriores e com histórico conhecido, por purga de baixa vazão com determinação e estabilização de indicadores físico-químicos, e, após estabilização, armazenadas em frascos descartáveis e mantidas sob refrigeração em temperatura controlada

de 4 °C, seguindo os procedimentos da ABNT NBR 16435/2015 – controle da qualidade na amostragem para fins de investigação de áreas contaminadas – procedimentos (ABNT, 2015).

6.3 Ensaios

As metodologias aplicadas durante os ensaios serão descritas a seguir.

6.3.1 Ensaio de Demanda de Alcalinidade

O ensaio de demanda de alcalinidade foi proposto para as duas áreas, caso o persulfato de sódio fosse selecionado como oxidante e, assim ativado em meio alcalino. Para a Área 1, as amostras de solo e água subterrânea para o ensaio de demanda de alcalinidade foram coletados na região de alta concentração de contaminação. A Tabela 11 apresenta os poços de monitoramento utilizados para coleta da amostra de solo. Sua localização pode ser identificada na figura 8.

Tabela 11- Amostras para ensaio de demanda de alcalinidade - Área 1

TESTE	LOCAL DE AMOSTRAGEM ÁGUA SUBTERRÂNEA	COLETA SOLO
ALCALINIDADE	PM-304 I altas concentrações de SQI	PM-304 I (6,0 m) Alteração de rocha cinza esverdeado

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Para a Área 2, as amostras de solo e água subterrânea para o ensaio de demanda de alcalinidade foram coletados na região de alta e média concentração de contaminação. A Tabela 12 apresenta os poços de monitoramento utilizados para coleta da amostra de solo. Sua localização pode ser identificada na figura 11.

Tabela 12- Amostras para ensaio de demanda de alcalinidade - Área 2

TESTE	LOCAL DE AMOSTRAGEM ÁGUA SUBTERRÂNEA	COLETA SOLO
ALCALINIDADE	PM-42 altas concentrações de SQI	PM-42 (9,0 m) Argila silto arenosa cinza claro
	PM-03 R médias concentrações de SQI	PM-03 R (3,7 m) Areia grossa pouco argilosa cinza amarelo

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Para as duas áreas, os ensaios foram preparados com 200 ml de água subterrânea contaminada, 40 g do solo saturado e adição de hidróxido de sódio (NaOH) à 25%, até atingir o pH 11. Então, calculou-se a massa de NaOH utilizada. Os ensaios foram realizados com base no método analítico SMWW – 2320 (SMWW, 2017).

6.3.2 Análise do Teor de Carbono Orgânico Total (TOC)

Para a Área 1, foram amostrados 51 poços de monitoramento instalados em trabalhos desenvolvidos anteriormente na área, via baixa vazão, sendo 14 poços no horizonte 1, 17 poços no horizonte 2 e 20 poços no horizonte 3, profundidade alvo da remediação. Os horizontes estão referenciados na Figura 5.

Para a Área 2, foram amostrados 12 poços de monitoramento instalados em trabalhos desenvolvidos anteriormente na área, via baixa vazão, selecionados considerando sua localização em relação às plumas de organoclorados, tanto no nível raso do aquífero livre quanto no nível intermediário e a montante da contaminação.

A análise do TOC para as duas áreas foi realizada apenas para água subterrânea, seguindo o método analítico SMWW – 5310 TOC (SMWW, 2017).

6.3.3 Análise da demanda natural de oxidante no solo (SOD) e Demanda Total de Oxidante (TOD)

Os ensaios de SOD foram realizados seguindo o protocolo da FMC (indústria química – FMC Corporation), que consiste em medir a concentração de oxidante no início e no fim do ensaio, reportando o que foi consumido.

Na Área 1, realizou-se ensaio de SOD considerando o oxidante persulfato de sódio como padrão. O solo e água subterrânea foram coletados de locais sem histórico de contaminação, conforme apresentados na Tabela 13. Foram montados 9 ensaios em frascos utilizando 200 ml de água e 40 g de solo saturado. Em cada frasco foi injetado hidróxido de sódio até alcançar pH igual a 11 no sistema e, então, foi feita a injeção do oxidante padrão persulfato de sódio nas concentrações de 1, 3 e 5 g/l. Após 48 horas, os sistemas foram amostrados, e analisou-se o decaimento das concentrações de persulfato no meio reacional.

Tabela 13- Amostras para ensaio de SOD - Área 1

AMOSTRAS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	PROFUNDIDADE DA AMOSTRAGEM DE SOLO (m) e TIPO DE LITOLOGIA	CONCENTRAÇÃO DE OXIDANTE (g/l)
1		4,00 m – Aterro	1
2	PM-422 VI (solo)	5,00 m – Areia cinza	3
3	PM-302 I (água)	9,00 m – Alteração de rocha	5
4		1,80 m – Argila orgânica	1
5	PM-424 VI (solo)	5,00 m – Areia cinza	3
6	PMFL-14 (água)	9,00 m – Alteração de rocha	5
7		3,00 m – Argila silto arenosa	1
8	PM-407 V (solo)	5,00 m – Alteração de rocha	3
9	PM-305 I (água)	8,00 m – Alteração de rocha	5

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Na Área 2, o ensaio de SOD foi realizado também com solo e água subterrânea coletados de locais sem histórico de contaminação, e TOD com solo e água subterrânea coletados de locais com histórico de contaminação (PM-42 – alta concentração, PM-03 R – média concentração), apresentados na Tabela 14. Para os dois ensaios, foram utilizados os oxidantes persulfato de sódio nas concentrações 1, 5 e 10 g/l e permanganato de potássio nas concentrações 1, 3 e 5 g/l.

Os frascos foram montados utilizando 200 ml de água e 40g de solo. Para os ensaios com persulfato de sódio, antes do oxidante, foi injetado hidróxido de sódio até alcançar pH igual a 11 no sistema. Após 48 horas os sistemas foram amostrados para análise de decaimento dos oxidantes no meio.

Tabela 14- Amostras para ensaio de SOD e TOD - Área 2

OXIDANTE	AMOSTRAS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	PROFOUNDIDADE AMOSTRA SOLO (m) e LITOLOGIA	CONCENTRAÇÃO OXIDANTE (g/l)
PERSULFATO DE SÓDIO	1	PM-11 (solo)	5,00 m – Areia fina siltosa com cascalho grosso	1
	2	PM-11 (água)		5
	3			10
SOD	4	PM-11 (solo)	9,00 m – Areia siltosa pouco plástica	1
	5	PM-11 (água)		5
	6			10
PERMANGANATO DE POTÁSSIO	1	PM-11 (solo)	5,00 m – Areia fina siltosa com cascalho grosso	1
	2	PM-11 (água)		3
	3			5
SOD	4	PM-11 (solo)	9,00 m – Areia siltosa pouco plástica	1
	5	PM-11 (água)		3
	6			5
PERSULFATO DE SÓDIO	7	PM-03 R (solo)	3,7 m – Areia grossa pouco argilosa cinza amarelo	1
	8	PM – 03 R (água)		5
	9			10
TOD	10	PM-03 R (solo)	4,0 m – Argila arenosa vermelha	1
	11	PM – 03 R (água)		5
	12			10
TOD	13	PM-42 (solo)	6,5 m – Areia média pouco argilosa amarelo escuro	1
	14	PM – 42 (água)		5
	15			10
PERMANGANATO DE POTÁSSIO	16	PM-42 (solo)	9,0 m – Argila silto arenosa cinza claro	1
	17	PM – 42 (água)		5
	18			10
TOD	19	PM-03 R (solo)	3,7 m – Areia grossa pouco argilosa cinza amarelo	1
	20	PM – 03 R (água)		3
	21			5
TOD	22	PM-03 R (solo)	4,0 m – Argila arenosa vermelha	1
	23	PM – 03 R (água)		3
	24			5
TOD	25	PM-42 (solo)	6,5 m – Areia média pouco argilosa amarelo escuro	1
	26	PM – 42 (água)		3
	27			5
TOD	28	PM-42 (solo)	9,0 m – Argila silto arenosa cinza claro	1
	29	PM – 42 (água)		3
	30			5

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

6.3.4 Ensaio de Tratabilidade

Foram realizados os ensaios de tratabilidade do estudo de caso 1 e 2, respectivamente, com os oxidantes persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ativado com hidróxido de sódio (NaOH) e permanganato de potássio (KMnO_4). Os ensaios variaram em função do tipo (persulfato de sódio ou permanganato de potássio) e concentração de oxidante, além da concentração de contaminante presente na água subterrânea (alta e média concentração de SQI).

Os ensaios de tratabilidade foram realizados no laboratório, em batelada, constituídos de montagem de 12 ensaios, com 200 ml de água subterrânea e 40 g de solo de áreas com alta e médias concentrações de SQI, em frascos com tampa de rosca que possuem vedação adequada para minimizar a perda de voláteis.

Para o oxidante persulfato de sódio, adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH , ativador) até obter pH 11 e persulfato de sódio em concentrações de 10, 15 e 30 g/l. Para o oxidante permanganato de potássio, adicionou-se em concentrações de 10, 15 e 30 g/l, para o estudo de caso 1; e 5, 10 e 15 g/l para o estudo de caso 2, ambos sem alteração do pH. A concentração dos oxidantes foi determinada a partir dos ensaios de SOD. As amostras controle foram montadas seguindo o mesmo procedimento do ensaio de tratabilidade, porém sem adição de oxidantes e ativador.

Após adição dos oxidantes, os frascos foram agitados e colocados em local climatizado e coberto para evitar exposição à luz. Foram realizadas as coletas para análise de água no dia 0 (*baseline*), antes de adicionar os reagentes e 1, 2, 7, 14, 21 e 28 dias após sua adição. Todos os dias, os frascos eram agitados manualmente, até o final do teste de tratabilidade, o qual seria encerrado no 28º dia ou caso as concentrações descaíssem de forma a não serem detectadas por três análises consecutivas. Durante os ensaios da área 2, definiu-se que, após a confirmação de ausência de concentrações acima do limite de quantificação para os etenos clorados, as amostras também seriam analisadas após 53 dias, permitindo maior tempo para degradação dos etenos clorados.

As SQI definidas para análise do presente trabalho foram as que, nas amostras de água subterrânea coletadas para o ensaio de tratabilidade, apresentaram concentrações acima da CMA calculadas para as áreas.

Para a Área 1, a avaliação dos resultados do ensaio de tratabilidade foi feita com base nas concentrações residuais das seguintes SQI: etenos clorados cis-1,2-DCE e CV para alta concentração; e PCE, TCE, cis-1,2-DCE e CV para média concentração de contaminante. Para a área 2, foram: etenos clorados PCE, TCE e CV e o etano clorado 1,1,2 TCA, para altas concentrações de contaminante; e etenos clorados PCE e CV para média concentração de contaminantes.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes a ambos os estudos de caso serão apresentados nos tópicos a seguir.

7.1 Condutividade hidráulica

Após os monitoramentos de água subterrânea e realização dos ensaios em campo, utilizou-se o método descrito por Bouwer e Rice (1976) para a determinação da condutividade hidráulica. Os resultados da Área 1 apresentaram condutividade hidráulica média na ordem de 1×10^{-3} cm/s e a área 2 apresentou condutividade hidráulica média na ordem de 1×10^{-4} cm/s.

As duas áreas apresentaram valores relativos a meios mais condutivos, o que é favorável à implantação do sistema de remediação por ISCO, que se apoia na condutividade da água subterrânea como fator determinante para sua escolha (SIEGRIST et al., 2011).

Segundo USEPA (2004), valores de condutividade hidráulica superiores a 1×10^{-7} cm/s podem ser considerados apropriados para aplicação de remediação com injeção de fluidos (oxidante) no aquífero.

7.2 Ensaio de demanda de alcalinidade

Os resultados da Área 1 indicaram uma elevada demanda de alcalinidade do solo. Já no estudo de caso 2, os resultados apresentados indicaram moderada demanda de alcalinidade do solo. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15- Resultados do ensaio de demanda de alcalinidade

AMOSTRAS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	DEMANDA DE ALCALINIDADE (ml de NaOH 25%) /kg de solo
Área 1	1 PM-304 I (alta concentração)	6,88
	2 PM-304 I (alta concentração)	9,68
Área 2	1 PM-42 (alta concentração)	5,00
	2 PM-03 R (média concentração)	5,15

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Para as duas áreas, os resultados demonstram que o solo e a água subterrânea apresentam substâncias capazes de tamponar o pH do meio. Entretanto, para a Área 1, seria necessária uma quantidade de massa de hidróxido de sódio maior do que para a Área 2, a fim de ativar o persulfato de sódio no meio, dificultando a aplicabilidade da técnica de oxidação com persulfato de sódio ativado.

7.3 Análise do teor de carbono orgânico total (TOC)

Os resultados de TOC da Área 1 indicaram 3 poços do horizonte 1 (total 14 poços analisados) com concentrações acima de 10 mg/l, e com concentração máxima pontual de 103 mg/l. No horizonte 2 (total 17 poços analisados), 7 poços apresentaram concentrações acima de 10 mg/l, com concentração máxima pontual de 113 mg/l, e no horizonte 3 (total 20 poços analisados), 5 poços apresentaram concentrações acima de 10 mg/l, com concentração máxima pontual de 54 mg/l.

No estudo de caso 2, os poços apresentaram baixa concentração de carbono orgânico (1,0 mg/l a 4,0 mg/l), chegando a ter concentrações abaixo do LQ. Isso aponta para um baixo teor de matéria orgânica na água subterrânea. A maior concentração dos 12 poços analisados foi de 10,4 mg/l em poço fora da região da contaminação.

Os baixos valores de TOC sugerem que poderá haver uma baixa demanda natural de oxidante do solo (SOD), o que seria um indicativo de que a oxidação química pode ser uma opção viável para as áreas de estudo (CERRETTI, 2018). Assim, deu-se continuidade aos ensaios de tratabilidade com oxidação química.

7.4 Análise da demanda natural de oxidante no solo (SOD) e da demanda total de oxidante (TOD)

A Tabela 16 apresenta os resultados de SOD da Área 1, com oxidante persulfato de sódio ativado.

Tabela 16- Resultados de SOD - Área 1

AMOSTRAS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	OXIDANTE - PERSULFATO DE SÓDIO		DEMANDA (g oxidante/kg solo)
		PROFUNDIDADE AMOSTRA SOLO (m) e LITOLOGIA	CONCENTRAÇÃO OXIDANTE (g/l)	
1	PM-422 VI (solo)	4,00 m - Aterro	1	1,54
2	PM-302 I (água)	5,00 m - Areia cinza	3	1,13
3		9,00 m - Alteração de rocha	5	1,36
4	PM-424 VI (solo)	1,80 m - Argila orgânica	1	1,34
5	PMFL-14 (água)	5,00 m - Areia cinza	3	1,43
6	ILW-02 A (água)	9,00 m - Alteração de rocha	5	1,60
7	PM-407 V (solo)	3,00 m - Argila silto arenosa	1	1,30
8	PM-305 I (água)	5,00 m - Alteração de rocha	3	1,54
9		8,00 m - Alteração de rocha	5	2,10
DEMANDA MÉDIA				1,43

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Os resultados da Área 1 mostram consumo médio de 1,43 g de oxidante persulfato de sódio por kg de solo. Não foi realizada a análise de SOD com o oxidante permanganato de potássio. Baseados no ensaio do persulfato, pela ordem de grandeza de consumo do oxidante, o permanganato foi aplicado nos ensaios de tratabilidade como uma forma de comparar a eficiência entre os oxidantes. Esperava-se ressaltar o uso do persulfato. Além disso, o permanganato não era registrado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA na época dos ensaios, então a empresa optou por realizar os ensaios físico-químicos preliminares apenas com o persulfato.

Os resultados do ensaio de SOD para os oxidantes persulfato de sódio e permanganato de potássio para a Área 2 estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17- Resultados de SOD - Área 2

OXIDANTE - PERSULFATO DE SÓDIO				
AMOSTRAS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	PROFUNDIDADE AMOSTRA SOLO (m) e LITOLOGIA	CONCENTRAÇÃO OXIDANTE (g/l)	DEMANDA (g oxidante/kg solo)
1	PM-11 (solo)	5,00 m - Areia fina siltosa	1	consumido
2	PM-11 (água)	com cascalho grosso	5	10,11
3			10	13,09
4	PM-11 (solo)	9,00 m - Areia siltosa pouco	1	3,57
5	PM-11 (água)	plástica	5	8,33
6			10	10,71

OXIDANTE – PERMANGANATO DE POTÁSSIO				
AMOSTRAS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	PROFUNDIDADE AMOSTRA SOLO (m) e LITOLOGIA	CONCENTRAÇÃO OXIDANTE (g/l)	DEMANDA (g oxidante/kg solo)
1	PM-11 (solo)	5,00 m – Areia fina siltosa	1	consumido
2	PM-11 (água)	com cascalho grosso	3	consumido
3			5	21,35
4	PM-11 (solo)	9,00 m – Areia siltosa pouco	1	<LQ
5	PM-11 (água)	plástica	3	<LQ
6			5	2,65

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

É possível observar que, para as amostras sem contaminantes do PM-11 (Tabela 17), o permanganato de potássio apresentou menor consumo (2,65 g/kg) se comparado com o persulfato de sódio, exceto o PM 11 (21,35 g/kg) com concentração 5 g/l. Tal fato pode indicar que o solo apresenta menor quantidade de matéria orgânica e maior presença de minerais reduzidos, consumindo mais persulfato, que apresenta maior reatividade diante de um meio com essas características, do que permanganato (BROWN, 2003; RODRIGUEZ et al., 2012).

A Tabela 18 apresenta os resultados dos ensaios de TOD da Área 2 para os oxidantes persulfato de sódio ativado e permanganato de potássio.

Tabela 18- Resultados de TOD - Área 2

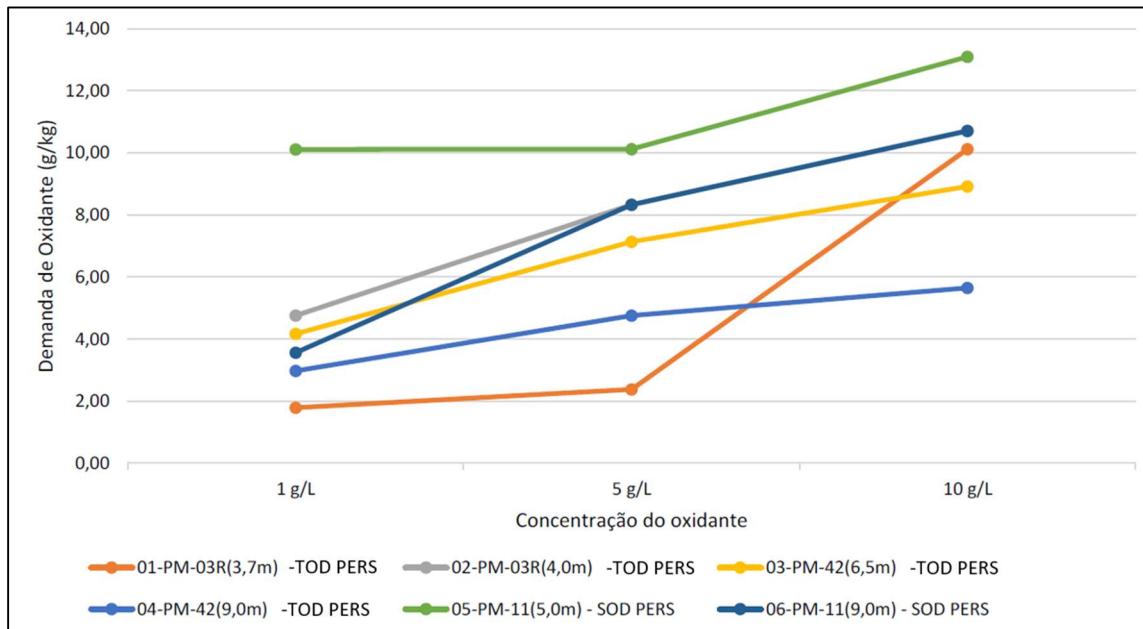
OXIDANTE - PERSULFATO DE SÓDIO				
AMOSTRAS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	PROFUNDIDADE AMOSTRA SOLO (m) e LITOLOGIA	CONCENTRAÇÃO OXIDANTE (g/l)	DEMANDA (g oxidante/kg solo)
7	PM-03 R (solo)	3,7 m - Areia grossa pouco	1	1,79
8	PM - 03 R (água)	argilosa cinza amarelo	5	2,38
9			10	10,12
10	PM-03 R (solo)	4,0 m - Argila arenosa	1	4,76
11	PM - 03 R (água)	vermelha	5	8,33
12			10	10,71
13	PM-42 (solo)	6,5 m - Areia média pouco	1	4,17
14	PM - 42 (água)	argilosa amarelo escuro	5	7,14
15			10	8,92
16	PM-42 (solo)	9,0 m - Argila silto arenosa	1	2,98
17	PM - 42 (água)	cinza claro	5	4,76
18			10	5,65
DEMANDA MÉDIA				5,205
OXIDANTE - PERMANGANATO DE POTÁSSIO				
AMOSTRAS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	PROFUNDIDADE AMOSTRA SOLO (m) e LITOLOGIA	CONCENTRAÇÃO OXIDANTE (g/l)	DEMANDA (g oxidante/kg solo)
19	PM-03 R (solo)	3,7 m - Areia grossa pouco	1	0,6
20	PM - 03 R (água)	argilosa cinza amarelo	3	2,28
21			5	3,18
22	PM-03 R (solo)	4,0 m - Argila arenosa	1	0,26
23	PM - 03 R (água)	vermelha	3	2,05
24			5	3,31
25	PM-42 (solo)	6,5 m - Areia média pouco	1	4,16
26	PM - 42 (água)	argilosa amarelo escuro	3	4,94
27			5	6,1
28	PM-42 (solo)	9,0 m - Argila silto arenosa	1	0,53
29	PM - 42 (água)	cinza claro	3	2,92
30			5	4,34
DEMANDA MÉDIA				3,05

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

É possível observar no ensaio de TOD da Área 2 (Tabela 18) que a demanda de oxidante persulfato de sódio é maior que a demanda de oxidante permanganato de potássio. O consumo médio de oxidante foi de 5,205 g/kg para o persulfato de sódio; e 3,05 g/kg para o permanganato de potássio, indicando que, para o persulfato, quanto maior a concentração utilizada maior a sua demanda pelo solo, o que se verifica dentro das condições estudadas especificamente no ensaio apresentado.

Os Gráficos 1a e 1b apresentam a variação do consumo dos oxidantes considerando a variação da concentração para cada amostra de solo ensaiado (SOD e TOD) da Área 2.

Gráfico 1a - Variação da demanda de oxidante em função da concentração de persulfato de sódio

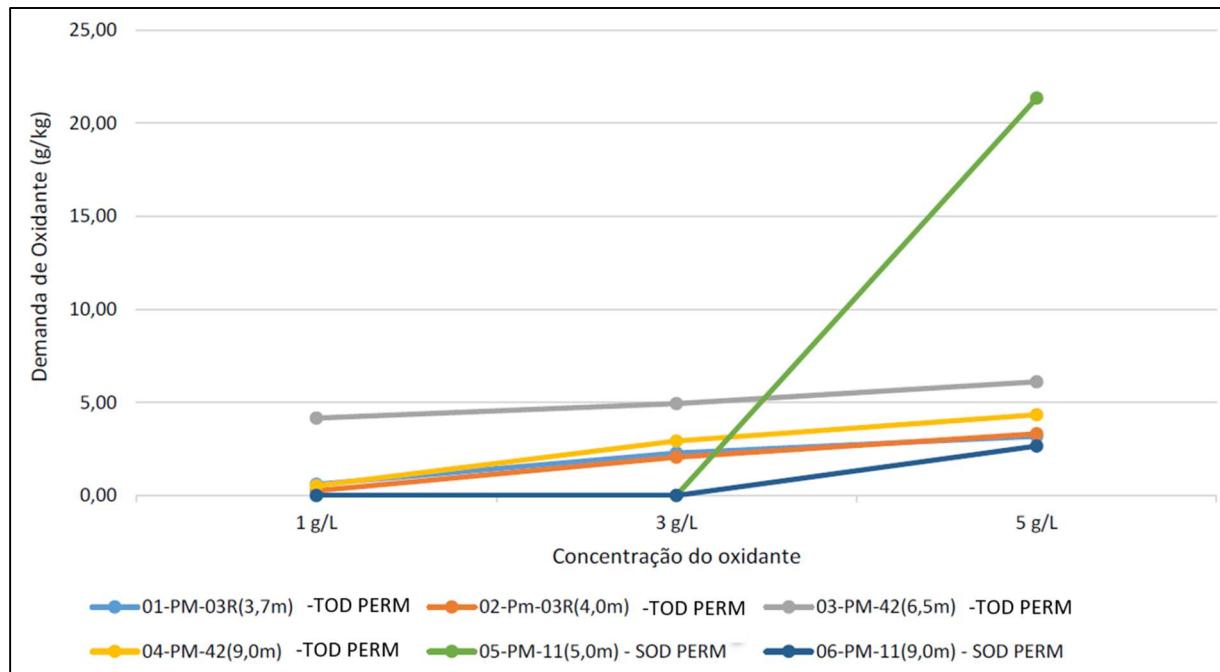


Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

É possível observar pelo Gráfico 1a que, para o oxidante persulfato de sódio, quanto maior a concentração utilizada, maior a demanda pelo solo, dentro das condições estudadas. Esse resultado está de acordo com os dados encontrados na literatura (TSITONAKI, et al, 2010, OLIVEIRA, et al, 2016), que indicam que o persulfato pode reagir com elementos presentes no meio, após reagir preferencialmente com os contaminantes. Quando for utilizado uma quantidade maior do que a necessária, parte do oxidante irá reagir com as substâncias presentes no solo, mesmo não havendo mais contaminantes. Por isso devem ser realizados os ensaios de tratabilidade, a fim de ajustar a dosagem correta para cada caso. Assim, evita-se o desperdício de oxidante, para garantir que a técnica seja economicamente viável.

No Gráfico 1b, mesmo com o aumento da concentração, o consumo de permanganato de potássio se mantém semelhante, indicando ter mais persistência no meio e possibilidade de maior raio de influência na área contaminada. A característica da persistência foi observada por outros autores (CUNHA, 2010; STRUSE et al., 2002). Esse resultado mostra, ainda, que pode haver menor quantidade de matéria orgânica presente na Área 2, o que foi também observado nos ensaios de TOC (tópico 7.2).

Gráfico 1b - Variação da demanda de oxidante em função da concentração de permanganato de potássio



Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Os índices de SOD determinados nos dois estudos de caso, para os oxidantes analisados neste trabalho, são compatíveis com outros estudos desenvolvidos com solos brasileiros (SCIULLI, 2008; CUNHA, 2012; MELO, 2012). Esses resultados indicam a viabilidade da técnica de oxidação neste aspecto e a viabilidade da continuidade dos estudos visando a aplicação da ISCO.

7.5 Ensaios de Tratabilidade

Neste trabalho, foram analisados os compostos organoclorados que apresentaram concentrações acima da CMA calculada para cada área, nas amostras ensaiadas.

Os resultados de *baseline* (T0d) da amostra controle da Área 1, com alta concentração de SQI (PM-304 I), indicaram haver presença do composto CV (9361 µg/l) com concentração 97 vezes superior à CMA (96,9 µg/l). É apresentado na Tabela 19 as concentrações do último monitoramento antes do ensaio de tratabilidade, realizado em dezembro de 2016, que

quantificou 27003 µg/l de CV (PM-304 I), concentração 279 vezes maior que a CMA (96,9 µg/l).

Tabela 19- Comparaçao de concentrações SQI - Área 1

ÁREA 1 - ALTA CONCENTRAÇÃO SQI					
PARÂMETROS (µg/l)		MONITORAMENTO PRÉ REMEDIAÇÃO (12/2016)		COLETA ENSAIO TRATABILIDADE (01/2017)	
SQI	CMA	PM-304 I	X VEZES MAIOR	PM-304 I	X VEZES MAIOR
PCE	721	<LQ	-	<LQ	-
TCE	50	<LQ	-	<LQ	-
CIS-1,2-DCE	N.C	79066	-	15149	-
CV	96,9	27003	279	9361	97

N.C – Não Calculado

L.Q – Limite de quantificação

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Para a Área 2, os resultados de *baseline* (T0d) das amostras de alta concentração de SQI (PM-42) indicaram haver a presença do composto PCE (1225,40 µg/l) com concentração 2 vezes acima da CMA (690 µg/l) calculada para a área. Já os compostos TCE (740,27 µg/l) e 1,1,2-TCA (479,61 µg/l) apresentaram concentrações 17 vezes superiores às respectivas CMA (42 e 28,11 µg/l). Pode ser observado na Tabela 20, que compara as concentrações do monitoramento pré remediação, realizado em fevereiro de 2017, a compatibilidade de concentrações de SQI, indicando valores mais coerentes entre as concentrações de campo e de ensaio de tratabilidade.

Tabela 20- Comparaçao de concentrações SQI - Área 2

ÁREA 2 - ALTA CONCENTRAÇÃO SQI					
PARÂMETROS (µg/l)		MONITORAMENTO PRÉ REMEDIAÇÃO (02/2017)		COLETA ENSAIO TRATABILIDADE (02/2018)	
SQI	CMA	PM-42	X VEZES MAIOR	PM-42	X VEZES MAIOR
PCE	690,00	2162	3	1225,40	2
TCE	42,60	1253	25	740,27	17
CV	96,90	53	1	<LQ	0
1,1,2-TCA	28,11	423	15	479,61	17

L.Q – Limite de quantificação

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Jazdanian et al. (2004), em ensaio de tratabilidade de oxidação química de compostos organoclorados, verificou que as concentrações de SQI da amostra coletada de água subterrânea não eram representativas em relação às concentrações de campo, e enriqueceu as amostras de água subterrânea com os compostos organoclorados alvos, aproximando as concentrações das

amostras do que era necessário reduzir de massa em campo, para ter resultados do ensaio de tratabilidade mais representativos. Não foi apresentado as concentrações das amostras antes de serem enriquecidas.

A diferença de concentração de massa do CV em campo e no ensaio de tratabilidade da Área 1, apresentados na Tabela 19, pode gerar dúvidas quanto à representatividade do ensaio. Mesmo com 1 mês de diferença entre as amostragens, nota-se grande diferença de concentrações no mesmo poço amostrado. O ideal seria ter uma amostragem mais representativa para se basear em um número maior de amostras, ou ter feito uma nova coleta a fim de obter amostras mais representativas.

É possível observar redução de concentração dos compostos de interesse nas amostras controle, indicando a ocorrência de perdas por volatilização, biodegradação, sorção dos contaminantes no solo e até mesmo devido à variação analítica. A mesma situação foi observada por Cerretti, (2018) em ensaio de tratabilidade para oxidação química de compostos organoclorados, onde amostras controle apresentaram 56,4% de redução do composto PCE e 90,1% de redução do composto TCE. Mendes et al. (2020) quantificou cerca de 40% de perdas total de naftaleno das amostras controle em ensaio de tratabilidade para oxidação química de solo contaminado artificialmente com naftaleno (SVOC).

A redução de concentração dos compostos organoclorados devido à volatilização é esperada nos ensaios de tratabilidade, em função da pressão de vapor dos compostos organoclorados analisados (Tabela 1) que, a 25 °C, variam de 18,50 mm Hg (PCE) à 2980 mm Hg (CV), e são classificados como composto orgânico volátil (COV). Mendes et al. (2020) relata que durante preparação das amostras para ensaio de tratabilidade de naftaleno (pressão de vapor de 0,087 mmHg a 25°C), composto classificado como semivolátil (SVOC), observou que cerca de 20% do naftaleno foi perdido por volatilização no preparo das amostras.

Esses resultados são importantes, pois mostram que a transferência de massa entre as fases solo, água e ar devem ser consideradas no planejamento da remediação, para que a redução de massa dos contaminantes presentes no meio ocorra de modo eficaz, uma vez que a aplicação da técnica ISCO se dá também em ambientes não confinados do aquífero, possibilitando a perda de voláteis e, assim, mascarando a eficiência da remediação (MENDES et al., 2020).

7.5.1 Ensaios com permanganato de potássio

A Seguir, é apresentado os resultados do ensaio de tratabilidade com permanganato de potássio para amostras com alta (Tabela 21) e média (Tabela 22) concentração de contaminantes etenos e etano clorados das Áreas 1 e 2.

Tabela 21- Resultados ensaio de tratabilidade com permanganato de potássio - alta concentração SQI

PERMANGANATO DE POTÁSSIO - ALTA CONCENTRAÇÃO SQI										
ÁREA 1										
AMOSTRA	SQI ($\mu\text{g/l}$)	CMA ($\mu\text{g/l}$)	BASELINE T0d	T1d	T2d	T7d	T14d	T21d	T28d	% REDUÇÃO TOTAL
CONTROLE	CIS-1,2-DCE	N.C	15149,00	6859,9	7341,62	8575	7277,79	N.A	N.A	51,96
	CV	96,90	9361,00	4669,87	5650,61	3020,00	5352,89	N.A	N.A	42,82
10 (g/l)	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
	CV	96,90	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
15 (g/l)	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
	CV	96,90	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
30 (g/l)	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
	CV	96,90	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
ÁREA 2										
AMOSTRA	SQI ($\mu\text{g/l}$)	CMA ($\mu\text{g/l}$)	BASELINE T0d	T1d	T2d	T7d	T14d	T21d	T53d	% REDUÇÃO TOTAL
CONTROLE	PCE	690,00	1379,73	1326,37	1293,73	1292,33	-	-	1322,10	4,18
	TCE	42,60	594,40	542,24	543,54	443,44	-	-	588,30	1,03
	CV	96,90	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	<LQ	-
	1,1,2-TCA	28,11	406,43	382,91	504,89	402,33	-	-	437,61	-7,67
5 (g/l)	PCE	690,00	1379,73	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	<LQ	100,00
	TCE	42,60	594,40	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	<LQ	100,00
	CV	96,90	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	<LQ	-
	1,1,2-TCA	28,11	406,43	151,86	145,08	120,53	-	-	37,64	90,74
10 (g/l)	PCE	690,00	1379,73	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	<LQ	100,00
	TCE	42,60	594,40	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	<LQ	100,00
	CV	96,90	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	<LQ	-
	1,1,2-TCA	28,11	406,43	129,76	115,00	116,33	-	-	33,69	91,71
15 (g/l)	PCE	690,00	1379,73	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	<LQ	100,00
	TCE	42,60	594,40	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	<LQ	100,00
	CV	96,90	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	-	<LQ	-
	1,1,2-TCA	28,11	406,43	126,97	102,23	105,83	-	-	25,75	93,66

N.A – Não amostrado

N.C – Não Calculado

L.Q – Limite de quantificação

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

No ensaio de tratabilidade da Área 2 (altas concentrações SQI), o permanganato de potássio apresentou degradação lenta para o etano clorado 1,1,2-TCA, definindo-se que, após a confirmação de ausência de concentrações acima do limite de quantificação para os etenos clorados (que ocorreu com 7 dias), as amostras seriam analisadas após 53 dias, permitindo maior tempo para degradação 1,1,2-TCA.

O composto etano clorado 1,1,2-TCA, presente na Área 2, não foi 100% degradado, mesmo após 53 dias de ensaio e considerando as 3 concentrações de permanganato utilizadas (5, 10 e 15 g/l). Jazdanian et al. (2004) determinaram em ensaios de bancada de 48 horas a eficácia do permanganato nas concentrações de 1, 2, 3 e 5 g/l para a degradação de etenos e etanos clorados. Verificaram que a degradação do DCE (concentração inicial de 148 mg/l) foi > 99,4% para todas as concentrações de permanganato testadas, e a degradação do TCA (concentração inicial de 658 mg/l) foi de 38,3%, 17,9%, 22,0% e 21,2%, respectivamente. A ineficácia da degradação dos compostos etenos clorados por permanganato também foi relatada por outros autores (SIEGRIST et al., 2011; EVANS et al., 2018).

Tabela 22- Resultados ensaio de tratabilidade com permanganato de potássio - média concentração SQI

PERMANGANATO DE POTÁSSIO - MÉDIA CONCENTRAÇÃO SQI										
ÁREA 1										
AMOSTRA	SQI ($\mu\text{g/l}$)	CMA ($\mu\text{g/l}$)	BASELINE T0d	T1d	T2d	T7d	T14d	T21d	T28d	% REDUÇÃO TOTAL
CONTROLE	PCE	721,00	N.A	<LQ	2,35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	TCE	50,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	476,96	490,63	603,31	476,96	N.A	N.A	0,00
	CV	96,9	N.A	233,96	254,93	162,49	74,55	N.A	N.A	68,14
10 (g/l)	PCE	721,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	TCE	50,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
	CV	96,9	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
15 (g/l)	PCE	721,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	TCE	50,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
	CV	96,9	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
30 (g/l)	PCE	721,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	TCE	50,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
	CV	96,9	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
ÁREA 2										
AMOSTRA	SQI ($\mu\text{g/l}$)	CMA ($\mu\text{g/l}$)	BASELINE T0d	T1d	T2d	T7d	T14d	T21d	T28d	% REDUÇÃO TOTAL
CONTROLE	PCE	690,00	482,39	499,35	480,96	494,80	480,66	N.A	N.A	0,36
	CV	96,90	3,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	0,00
5 (g/l)	PCE	690,00	482,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
	CV	96,90	3,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
10 (g/l)	PCE	690,00	482,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
	CV	96,90	3,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
15 (g/l)	PCE	690,00	482,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00
	CV	96,90	3,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	N.A	100,00

N.A – Não amostrado

N.C – Não Calculado

L.Q – Limite de quantificação

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

O permanganato de potássio se mostrou efetivo em 1 dia de ensaio, degradando em 100% as amostras de alta (Tabela 21) e média (Tabela 22) concentração de contaminantes etenos clorados das Áreas 1 e 2, se mostrando prontamente disponível para reagir com os contaminantes etenos clorados. Esse resultado está de acordo com o observado na literatura (CERRETI, 2018; JAZDANIAN et al, 2004).

7.5.2 Consumo do permanganato de potássio

Para o ensaio de tratabilidade da Área 2, foi quantificado o oxidante permanganato de potássio, para alta e média concentração de SQI. A Tabela 23 apresenta o resultado da quantificação.

Tabela 23- Consumo oxidante permanganato de potássio - Área 2

ALTA CONCENTRAÇÃO SQI			MÉDIA CONCENTRAÇÃO SQI		
TEMPO	5 g/l	10 g/l	15 g/l	TEMPO	5 g/l
T1d	4,03	7,72	11,87	T1d	3,94
T2d	4,26	8,24	12,81	T2d	4,00
T7d	4,10	7,97	12,76	T7d	3,90
T53d	4,10	8,26	12,98	T28d	3,83
média consumo	0,88	1,95	2,40	média consumo	1,08
					2,36
					3,12

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Para o ensaio de alta e média concentração de SQI, a média do consumo do oxidante permanganato (5 g/l) foi de 0,88 e 1,08 g/l, respectivamente. Já para permanganato (15 g/l) a média de consumo foi de 2,40 e 3,12 g/l, respectivamente. Portanto, a concentração indicada para aplicação *in situ* foi de 5 g/l ou menos (3 g/l), devido ao residual de oxidante, após 100% de degradação da SQI.

É possível verificar que o decaimento foi mais expressivo com 1 dia de teste (Tabela 23). Para os demais dias, o decaimento se manteve estável. Esse resultado confirma uma das vantagens do permanganato de potássio como oxidante: é um reagente persistente, que pode ser encontrado no meio reacional mesmo após um período considerável da sua injeção (CUNHA, 2010).

No decorrer do ensaio de tratabilidade da Área 1 não foi quantificado o consumo do permanganato de potássio, sendo indicado a concentração de 10 g/l do oxidante como suficiente para degradar os contaminantes presentes. Não quantificar o consumo do oxidante durante o ensaio de tratabilidade para a correta indicação de dosagem pode inviabilizar economicamente a remediação, pelo uso em excesso do oxidante.

Mackinnon e Thomson (2002), em seus ensaios de tratabilidade de oxidação química utilizando permanganato de potássio, observaram elevação das concentrações de óxido de manganês (MnO_2) no final dos ensaios e concluíram que a formação e deposição de precipitados

de MnO₂ diminuiu a transferência de massa de PCE para a fase aquosa, limitando tanto o progresso da oxidação quanto a possível formação de pluma de PCE após o tratamento.

Ao longo do ensaio de tratabilidade da Área 1, foi feita análise para quantificação de manganês nos ensaios de oxidação. A Tabela 24 apresenta os resultados da quantificação de manganês nos ensaios realizados com permanganato de potássio.

Tabela 24- Resultado da quantificação de manganês - Área 1

MANGANÊS							
ALTA CONCENTRAÇÃO SQI			MÉDIA CONCENTRAÇÃO SQI				
TEMPO	10 g/l	15 g/l	30 g/l	TEMPO	10 g/l	15 g/l	30 g/l
T1d	1619	3101	5386	T1d	1913	3335	7415
T2d	1650	3263	5418	T2d	1992	3214	6557
T7d	1804	3389	5623	T7d	1544	3301	7924
T14d	1960	3373	5804	T14d	1569	2012	5635
T21d	N.A	N.A	N.A	T21d	N.A	N.A	N.A
T28d	N.A	N.A	N.A	T28d	N.A	N.A	N.A

N.A – Não amostrado

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

É possível observar a elevação de concentração no decorrer dos dias, a qual pode estar relacionada com o processo de oxidação dos compostos organoclorados e da SOD, além do aumento de massa do manganês, conforme a concentração do oxidante permanganato de potássio aumenta no ensaio de tratabilidade.

O ensaio de tratabilidade da Área 2 não fez análise para quantificação do manganês para os oxidantes aplicados. Vale ressaltar a importância do acompanhamento de formação de manganês, pois o mesmo pode ser adsorvido no solo saturado, interferindo na transferência de massa do contaminante e permeabilidade do meio, reduzindo a velocidade no transporte do oxidante (HU; CHOU, 2002; SIEGRIST et al., 2011; MELO, 2012).

7.5.3 Ensaios com persulfato de sódio

Para as amostras de alta concentração de SQI da Área 1, apresentadas na Tabela 25, apenas o CV reduziu 100% sua concentração, com 30 g/L de oxidante e após 14 dias de ensaio. Na Área 2, ambos 1,1,2-TCA e TCE foram 100% degradados com o uso da concentração de 30 g/L de oxidante, após 1 dia de ensaio; e o PCE, após 2 dias. As concentrações de 10 e 15 g/L

de oxidante também foram suficientes para degradar o 1,1,2-TCA em 100% após 1 dia de ensaio. Porém, tanto o TCE quanto o PCE foram 100% degradados somente após 7 e 14 dias, respectivamente.

Tabela 25- Resultados ensaio de tratabilidade com persulfato de sódio ativado com hidróxido de sódio - alta concentração SQI

PERSULFATO DE SÓDIO ATIVADO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO - ALTA CONCENTRAÇÃO SQI										
ÁREA 1										
AMOSTRA	SQI ($\mu\text{g/l}$)	CMA ($\mu\text{g/l}$)	BASELINE T0d	T1d	T2d	T7d	T14d	T21d	T28d	% REDUÇÃO TOTAL
CONTROLE	CIS-1,2-DCE	N.C	15149,00	6859,90	7341,62	8575,00	7277,79	4003,39	10730,00	29,17
	CV	96,90	9361,00	4669,87	5650,61	3020,00	5352,89	6530,69	5425,00	42,05
10 (g/l)	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	5078,04	5333,22	3358,00	3243,02	2336,72	1616,77	89,33
	CV	96,90	N.A	2104,96	2057,06	812,00	884,89	575,44	234,33	97,50
15 (g/l)	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	5170,89	<LQ	3359,00	2871,53	1946,08	1543,00	89,81
	CV	96,90	N.A	2105,70	2290,59	854,00	646,25	498,04	192,00	97,95
30 (g/l)	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	5023,87	4243,05	1387,00	541,44	369,58	150,00	99,01
	CV	96,90	N.A	1863,59	908,82	56,93	<LQ	<LQ	<LQ	100,00
ÁREA 2										
AMOSTRA	SQI ($\mu\text{g/l}$)	CMA ($\mu\text{g/l}$)	BASELINE T0d	T1d	T2d	T7d	T14d	T21d	T28d	% REDUÇÃO TOTAL
CONTROLE	PCE	690,00	1225,40	1313,37	1271,47	1245,26	1216,46	1312,30	N.A	-7,09
	TCE	42,60	740,27	568,80	577,11	533,73	612,19	513,84	N.A	30,59
	CV	96,90	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	-
	1,1,2-TCA	28,11	479,61	395,15	429,10	419,13	480,97	491,07	N.A	-2,39
10 (g/l)	PCE	690,00	1225,40	143,78	140,56	16,22	<LQ	<LQ	N.A	100,00
	TCE	42,60	740,27	34,40	15,42	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00
	CV	96,90	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	-
	1,1,2-TCA	28,11	479,61	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00
15 (g/l)	PCE	690,00	1225,40	151,87	142,04	6,70	<LQ	<LQ	N.A	100,00
	TCE	42,60	740,27	23,15	13,58	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00
	CV	96,90	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	-
	1,1,2-TCA	28,11	479,61	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00
30 (g/l)	PCE	690,00	1225,40	41,42	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00
	TCE	42,60	740,27	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00
	CV	96,90	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	-
	1,1,2-TCA	28,11	479,61	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00

N.A – Não amostrado

N.C – Não Calculado

L.Q – Limite de quantificação

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Para as amostras de média concentração da Área 1 (Tabela 26), o composto cis-1,2-DCE reduziu em 100% após 21 dias, utilizando concentração de 10 g/l de oxidante, e persistiu em baixas concentrações para 15 e 30 g/l de oxidante. Tal fato pode ter sido ocasionado pela reação do oxidante persulfato de sódio com possíveis minerais reduzidos presentes no meio,

favorecendo a obstrução dos poros, com redução da condutividade hidráulica em maiores concentrações de oxidante (OLIVEIRA, 2015).

Tabela 26- Resultados ensaio de tratabilidade com persulfato de sódio ativado com hidróxido de sódio - média concentração SQI

PERSULFATO DE SÓDIO ATIVADO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO - MÉDIA CONCENTRAÇÃO SQI										
ÁREA 1										
AMOSTRA	SQI ($\mu\text{g/l}$)	CMA ($\mu\text{g/l}$)	BASELINE T0d	T1d	T2d	T7d	T14d	T21d	T28d	% REDUÇÃO TOTAL
CONTROLE	PCE	721,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	TCE	50,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	471,35	490,63	603,31	476,96	708,8	407,36	13,58
	CV	96,90	N.A	233,96	254,93	162,49	74,55	39,54	14,82	93,67
10 (g/l)	PCE	721,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	TCE	50,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	293,1	313,4	192,18	100,73	55,29	<LQ	100,00
	CV	96,90	N.A	134,42	123,15	35,12	11,37	<LQ	<LQ	100,00
15 (g/l)	PCE	721,00	N.A	<LQ	2,47	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	TCE	50,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	331,72	262,23	176,25	76,27	53,74	18,1	94,54
	CV	96,90	N.A	140,99	106,34	47,20	12,63	8,99	<LQ	100,00
30 (g/l)	PCE	721,00	N.A	4,44	5,17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	TCE	50,00	N.A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	CIS-1,2-DCE	N.C	N.A	139,15	114,81	53,85	16,86	6,25	2,48	99,47
	CV	96,90	N.A	46,05	32,91	9,40	<LQ	<LQ	<LQ	100,00
ÁREA 2										
AMOSTRA	SQI ($\mu\text{g/l}$)	CMA ($\mu\text{g/l}$)	BASELINE T0d	T1d	T2d	T7d	T14d	T21d	T28d	% REDUÇÃO TOTAL
CONTROLE	PCE	690,00	816,65	544,94	602,48	532,93	540,85	499,29	N.A	38,86
	CV	96,90	3,77	17,97	15,99	16,07	4,35	2,88	N.A	23,61
10 (g/l)	PCE	690,00	816,65	80,02	66,13	6,90	<LQ	<LQ	N.A	100,00
	CV	96,90	3,77	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00
15 (g/l)	PCE	690,00	816,65	38,48	20,95	2,47	<LQ	<LQ	N.A	100,00
	CV	96,90	3,77	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00
30 (g/l)	PCE	690,00	816,65	10,92	8,39	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00
	CV	96,90	3,77	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N.A	100,00

N.A – Não amostrado

N.C – Não Calculado

L.Q – Limite de quantificação

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Na Área 2, o PCE degradou 100% após 7 dias, para a concentração de 30 g/l de persulfato; e após 14 dias para as concentrações de 10 e 15 g/l de persulfato.

O comportamento de degradação do oxidante persulfato de sódio, nos ensaios de tratabilidade realizados, é relatado de forma similar para as duas áreas aqui apresentadas. A

taxa de degradação é mais lenta se comparado ao oxidante permanganato de potássio, porém também efetiva, chegando a 100% de degradação dos contaminantes a partir de 7 dias de teste, de acordo com resultados reportados por Cerreti (2018) e Jazdanian et al. (2004).

Diferentemente do oxidante permanganato (Tabela 21), em 24h o persulfato ativado foi capaz de atingir a redução total do 1,1,2-TCA. Esse resultado demonstra a eficácia desse oxidante na degradação de etanos clorados (BLOCK et al., 2004).

No ensaio de tratabilidade para a Área 1, nas amostras com 15 g/l de persulfato, e alta concentração de SQI (Tabela 25) é possível verificar que a concentração do composto cis-1,2-DCE ficou abaixo do LQ em dois dias (T2d) de ensaio. Entretanto, após sete dias (T7d) sua concentração voltou a subir (3359,00 µg/l). Tal comportamento é provavelmente resultante do processo de dessorção: o composto cis-1,2-DCE estava adsorvido no solo, porém, com a redução da concentração de compostos orgânicos na água, foi novamente solubilizado na água, buscando o equilíbrio químico (solubilidade do DCE em água à 25°C: 3500 mg/l, Tabela 1).

Quanto ao processo de ativação do persulfato aplicado neste estudo, Bertagia (2021) afirma que, do ponto de vista operacional, é relativamente simples. Entretanto, o elevado consumo de agente alcalinizante (NaOH) e as modificações inseridas pelo seu uso, que podem envolver a mobilização ou a precipitação de íons metálicos, fazem com que essa alternativa de remediação não seja muito estudada e/ou utilizada. Além disso, para superar a capacidade de neutralização de base do solo, em aplicações *in situ*, pode ser necessário grande quantidade de NaOH, resultando na inviabilidade econômica do processo e possíveis implicações ambientais negativas (TSITONAKI et al., 2010).

Xie et al. (2021) observaram o efeito na remediação de água subterrânea contaminada com etenos e etanos clorados, utilizando a combinação de técnicas de bombeamento e tratamento de água (*Pump & Treat - P&T*) e ISCO. Os autores aplicaram a concentração de 1,5% de persulfato de sódio ativado com 0,05% de hidróxido de sódio e, em 48 dias de ISCO, todos os contaminantes reduziram abaixo do valor alvo.

Huang et al. (2005) realizaram ensaios de tratabilidade de oxidação com persulfato ativado por calor com 59 compostos orgânicos voláteis (COV) e mostraram que compostos relativamente resistentes (1,1,2-TCA) são mais propensos a serem degradados aumentando a dose de persulfato em vez da temperatura de ativação. Tsitonaki et al. (2010) apresentam uma tabela com ensaios de tratabilidade e estudos de campo com oxidação química com persulfato,

onde diferentes ativadores foram comparados. Os autores concluíram que a diversidade de resultados destaca a necessidade de ensaios de tratabilidade ao escolher também um ativador apropriado para um local específico. Santos et al. (2021) reforça a necessidade de, ao escolher um ativador levar em consideração o tipo de contaminante, a estabilidade dos ativadores em subsuperfície, as condições ambientais, os custos e a disponibilidade de equipamentos.

Tsitonaki et al. (2010) criticam que grande parte da literatura científica que estuda a oxidação de compostos orgânicos com persulfato mede a degradação com base nas mudanças de concentração de contaminantes ao longo do tempo. Poucos tentaram fechar balanço de massa quantitativo de SQI rastreando o CO₂ ou liberação de cloretos (produtos da mineralização dos compostos organoclorados). Nos dois ensaios de tratabilidade apresentados neste estudo, também não foram realizadas essas análises.

7.5.4 Consumo do persulfato de sódio

Foi medido o consumo do oxidante persulfato de sódio (Área 1), e os resultados estão apresentados na Tabela 27. É possível observar que, mesmo após 28 dias de ensaio, ainda havia concentrações elevadas do oxidante no meio. E ainda com concentrações elevadas, não foi possível degradar o CV para atingir valores de concentração abaixo da CMA de inalação de vapor em ambientes fechados calculada para a área (Tabela 25).

Tabela 27- Consumo oxidante persulfato de sódio - Área 1

ALTA CONCENTRAÇÃO SQI			MÉDIA CONCENTRAÇÃO SQI		
TEMPO	10 g/l	15 g/l	30 g/l	TEMPO	10 g/l
T1d	8,59	13,95	26,40	T1d	8,75
T2d	8,39	13,22	25,90	T2d	9,09
T7d	8,53	12,70	25,97	T7d	7,21
T14d	8,23	13,00	26,54	T14d	6,41
T21d	7,58	12,52	24,89	T21d	5,94
T28d	6,44	10,90	22,44	T28d	5,93
média consumo	2,04	2,28	4,64	média consumo	2,78

Fonte: adaptado dos relatórios de consultoria ambiental.

Da mesma forma que para o permanganato de potássio, observa-se o uso do oxidante persulfato de sódio em excesso para os ensaios de tratabilidade. Seria interessante avaliar

concentrações menores de oxidantes para confirmar se seria atingido a degradação dos compostos orgânicos da mesma forma, uma vez que foi necessário em torno de 20% da quantidade dos oxidantes que foram utilizados para a concentração mais baixa analisada nos ensaios de tratabilidade das duas áreas de interesse.

Os dois estudos discutidos neste trabalho realizaram a análise das concentrações de metais nas amostras. Porém, com exceção do manganês, cujos dados estão apresentados na Tabela 24 (Área 1), os demais metais foram quantificados apenas nas amostras controle, isto é, sem adição de oxidante. Os resultados não foram disponibilizados. A justificativa de ambos os laboratórios para a ausência dessas informações, referentes às amostras dos ensaios de tratabilidade, está relacionada à presença de elevadas concentrações de sais de sódio e potássio devido ao uso de altas concentrações de oxidante nos testes. Para que os resultados fossem válidos, teria sido necessário fazer a diluição dessas amostras, previamente às análises, o que não ocorreu. Diante disso, a análise do comportamento dos metais para os dois estudos de caso foi prejudicada, impossibilitando avaliar se, com a oxidação química, tais íons poderiam (ou não) sofrer alterações no meio. Tendo em vista a possível variação do grau de pureza do oxidante permanganato de potássio (MELO, 2012; CUNHA, 2010) em relação à presença de metais, ressalta-se a importância da análise dos mesmos durante a ISCO.

8. CONCLUSÕES

Os ensaios de tratabilidade de oxidação química são utilizados para avaliar o tipo de oxidante e estimar a concentração necessária para determinado cenário de contaminação, levando em consideração as características do contaminante e da área. Neste trabalho, foram avaliados dois estudos de caso que apresentaram ensaios de tratabilidade de oxidação química para duas áreas distintas localizadas na região metropolitana de São Paulo, contaminadas com compostos organoclorados.

O principal parâmetro considerado nos ensaios de tratabilidade de oxidação química é a demanda natural de oxidante no solo (SOD). SOD é utilizado para avaliar a aplicabilidade da tecnologia da oxidação química *in situ* (ISCO) e a dosagem de oxidante necessária. Nos ensaios desenvolvidos para a Área 1, apenas o persulfato de sódio foi utilizado para ensaio do SOD por método quantitativo. O permanganato de potássio não foi utilizado para ensaio do SOD, devido à falta de análise por métodos quantitativos nos laboratórios acreditados, na época dos testes.

Para a Área 2, além do parâmetro SOD, também foi avaliada a demanda total de oxidante (TOD). Conforme verificado na literatura, o cálculo do SOD tende a ser mais representativo na dosagem do oxidante a ser utilizado do que o cálculo do TOD. Contudo, os resultados do TOD no estudo de caso 2 são úteis para validar os resultados do SOD, onde verificou-se que o persulfato foi menos consumido do que o permanganato.

Os demais parâmetros avaliados (condutividade hidráulica, demanda de alcalinidade e teor de carbono orgânico total (TOC)), que influenciam na viabilidade da técnica e escolha do oxidante, apresentaram resultados de acordo com o esperado, segundo a literatura. Não foi apresentado o resultado dos parâmetros físico-químicos durante os ensaios de tratabilidade.

A condutividade hidráulica, nas duas áreas apresentaram valores relativos a meios mais condutivos, o que é favorável à implantação do sistema de remediação por ISCO. Os resultados de demanda de alcalinidade demonstram que o solo e a água subterrânea apresentam substâncias capazes de tamponar o pH do meio. Entretanto, para a Área 1, seria necessária uma quantidade de massa de hidróxido de sódio maior do que para a Área 2, a fim de ativar o persulfato de sódio no meio, dificultando a aplicabilidade da técnica de oxidação com persulfato de sódio ativado. Os baixos valores de TOC sugerem haver uma baixa demanda natural de oxidante do solo (SOD), indicando que a oxidação química é uma opção viável para as áreas de estudo.

Com base nos resultados obtidos e nas discussões apresentadas, entende-se que a oxidação química é viável em ambos os casos. Entretanto, há diferenças entre o comportamento dos oxidantes analisados em relação aos contaminantes presentes no meio e à metodologia empregada nos ensaios de tratabilidade.

Para a Área 1, o ensaio de tratabilidade com o oxidante permanganato de potássio foi o mais eficaz, sendo capaz de degradar 100% das concentrações dos organoclorados em 24 horas. Já para a Área 2, apesar de o permanganato de potássio degradar os contaminantes etenos clorados (PCE, TCE e CV) em 100% nas primeiras 24 horas de teste, o contaminante etano clorado (1,1,2-TCA) não foi degradado e, mesmo após 53 dias, as concentrações do 1,1,2-TCA (alta concentração) ainda estavam acima da CMA de inalação de vapores em ambientes fechados calculada para a área.

Frente aos resultados obtidos, o oxidante persulfato de sódio mostrou-se mais eficaz no estudo de caso 2. Apresentou degradação de 100% dos etenos clorados nas primeiras 24 horas

de teste e degradou em 100% os etenos clorados em menos de 14 dias. O oxidante permanganato de potássio, por sua vez, apesar de apresentar pronta disponibilidade de reação com os compostos etenos clorados do meio, não possuiu a mesma eficiência em degradar o composto etano clorado. Desta forma, para áreas que apresentam contaminação com compostos etanos clorados, pode-se priorizar os ensaios de tratabilidade considerando outros oxidantes como alternativa ao uso do permanganato de potássio.

Considerando os métodos empregados nos ensaios de tratabilidade, existe padronização dos métodos de coleta de amostras de solo e água subterrânea, de acordo com regulamentação nacional e internacional. Entretanto, a ausência de formatação na apresentação dos resultados obtidos nos ensaios de tratabilidade, bem como a falta de Normas Técnicas que estabelecem quais parâmetros devem ser analisados e comparados, dificultam a análise comparativa dos dados entre os ensaios de tratabilidade apresentados. A diferença de concentração de massa do cloreto de vinila da Área 1 em campo (27003 µg/l) e no ensaio de tratabilidade (9361 µg/l) gera dúvidas quanto à representatividade do ensaio. Assim, maior tempo é dispendido nas análises desses relatórios, que exigiriam uma avaliação comparativa detalhada dos resultados apresentados. A empresa contratante, por fim, pode acabar acatando e comparando somente as conclusões finais entre os relatórios apresentados pela assessoria ambiental, o que pode resultar em falhas na interpretação dos dados, interferindo diretamente na decisão quanto à remediação a ser aplicada na área.

O modelo conceitual para as duas áreas de estudo apresenta contaminação de compostos organoclorados somente na água subterrânea (fase dissolvida). Portanto, nos ensaios de tratabilidade realizados, somente a água foi analisada, ou seja, não foi levada em consideração a possibilidade de haver concentração residual dos compostos na fase sólida após o tratamento. Entretanto, foi observado aumento da concentração dos compostos organoclorados nas amostras controle de alta concentração de SQI da Área 1, no ensaio de tratabilidade com persulfato de sódio ativado em meio alcalino. Isso pode ser um resultado do processo de dessorção e pode indicar uma fonte potencial de contaminação no futuro, durante a remediação *in situ*, uma vez que o solo contendo organoclorados adsorvidos irá liberá-los à medida que a oxidação ocorre na fase aquosa e/ou água limpa entra em contato com o solo contaminado. Assim, através do processo de dessorção, a concentração dos compostos organoclorados em fase dissolvida aumentará novamente. Portanto, as análises das amostras de solo durante os ensaios de tratabilidade devem ser realizadas antes e após a oxidação química, a fim de verificar a concentração residual dos contaminantes no meio.

Outro ponto importante a ser destacado é a redução das concentrações dos organoclorados observada ao longo dos ensaios de tratabilidade para as amostras controle. Diante da elevada pressão de vapor desses compostos, podem ocorrer perdas por volatilização. Como a aplicação da ISCO se dá também em ambientes não confinados do aquífero (zona não saturada), é necessário considerar essas perdas no planejamento da remediação, de modo a não mascarar sua eficiência. Além disso, em casos de contaminação por compostos orgânicos voláteis e seus subprodutos, é recomendável prever a aplicação da técnica de extração de vapores do solo durante a remediação.

Por fim, durante a ISCO pode ocorrer a precipitação de metais. Nos dois ensaios de tratabilidade discutidos neste trabalho não foi possível quantificar a concentração de metais, devido à presença de elevadas concentrações de sais de sódio e potássio nas amostras, decorrentes dos oxidantes utilizados em concentração em excesso nos testes. Essas interferências deveriam ter sido previstas antes das análises. Destaca-se, portanto, a necessidade de utilizar uma metodologia para quantificação dos metais em ensaios de tratabilidade com oxidação química, uma vez que a literatura apresenta indicações dos riscos associados à liberação de metais em água subterrânea, a partir do uso dos oxidantes permanganato de potássio e persulfato de sódio, quando aplicados nesse tipo de processo.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 15847/2010 – amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – método de purga. 2010.

ABNT NBR 16435/2015 – controle da qualidade na amostragem para fins de investigação de áreas contaminadas – procedimentos. 2015.

ANDRADE, L. N. de. Avaliação do uso da oxidação química in situ em solos ferríferos para remediação de água subterrânea contaminada pela mistura gasolina/etanos. 2016.

ASTM D7262-10 - Standard Test Method for Estimating the Permanganate Natural Oxidant Demand of Soil and Aquifer Solids. 2016.

BACHEMA, 2020. Disponível em <<https://bachema.com.br/analises-ambientais/ensaio-de-tratabilidade/>> Acesso em 08 set. 2021.

BADIN, A. et al. Identification of abiotic and biotic reductive dechlorination in a chlorinated ethene plume after thermal source remediation by means of isotopic and molecular biology tools. Journal of Contaminant Hydrology, v. 192, p. 1–19, 2016.

BERTAGIA, L.T.; BASILIOA, A.O.; ZAMORAA, P.P. Aplicações ambientais de persulfato; remediação de águas subterrâneas e solos contaminados. 2021.

BLOCK, P.A.; BROWN, R.A.; ROBINSON, D. New Activation Technologies for Chemical Oxidation in Situ with Sodium Persulfate. Groundwater, [S. l.], v. 1, 2004.

BOUWER, H.; RICE, R.C. A Slug Test Determining Hydraulic Conductivity of Unconfined Aquifers with Completely or Partially Penetrating Wells. Water Resource Research. Vol.12 n°3. 1976.

BROWN, R. A.; et al. Response to naturally occurring organic material: Permanganate versus persulfate. Germany: N. p., 2003.

CABERNET (Concerted Action on Brownfield and Economic Regeneration Network) é uma rede europeia de peritos que aborda questões envolvendo a regeneração de “brownfields”. – Disponível em <<https://www.yumpu.com/en/document/read/38906007/sustainable-brownfield-regeneration-cabernet-network-report>> Acesso em 07 set. 2021.

CERRETTI, H. Técnica combinada de oxidação química in situ utilizando persulfato de sódio para remediação de fase dissolvida de solventes clorados: estudo de caso. 2018.

CETESB - DECISÃO DE DIRETORIA N.º 125/2021/E, DE 09 DE DEZEMBRO DE 2021 – Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/12/DD-125-2021-E-Atualizacao-dos-Valores-Orientadores-paa-solo-e-aguas-subterraneas.pdf>>

CETESB - DECISÃO DE DIRETORIA Nº 038/2017/C, DE 07 FEVEREIRO DE 2017 – Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>>

CETESB – Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas – 3º edição, 2021 – Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/informacoes-gerais/apresentacao/>> Acesso em 08 set. 2021.

CETESB - Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo 2020 – Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>> Acesso em 08 set. 2021.

CETESB - Tetracloroetileno - Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2021/05/Tetracloroetileno.pdf>> Acesso em 13 set. 2021.

COSTA, D.I.M. Degradação de um corante azo em solução aquosa mediante persulfato ativado com ferro. 2013

CRIMI, M. L.; TAYLOR, J. Experimental Evaluation of Catalyzed Hydrogen Peroxide and Sodium Persulfate for Destruction of BTEX Contaminants, Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 16:1, 29-45, 2007.

CUNHA, A. S.; BERTOLO, R. A. Aplicação da técnica de oxidação química in situ com permanganato de potássio para a remediação de um aquífero raso contaminado por solventes clorados. Geologia USP. Série Científica, 12(3), 85-97. 2012.

CUNHA, A.S. Aplicação de Técnicas Químicas de Remediação em Áreas Contaminadas por Compostos Organoclorados. 129 fls. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. 2010.

ESKES, S. Oxidação Química In situ. EACON. 2004.

EVANS, P. et al. Sustained In situ Chemical Oxidant (ISCO) of 1,4-Dioxane and Chlorinated VOCs Using Slow-release Chemical Oxidant Cylinders, USA, July 2018.

FERREIRA, A.F.F. Utilização de persulfato de sódio para tratamento de água subterrânea contaminada por mistura de diesel e biodiesel. xi, 107 f., enc.: il. 2018.

HE, Y. T; WILSON, J.T; SU, C; WILKIN; R.T. Review of Abiotic Degradation of Chlorinated Solvents by Reactive Iron Minerals in Aquifers. Groundwater Monitoring & Remediation, V.35, Issue 3 p. 57-75, 2015.

HØNNING, J. Use of in situ chemical oxidation with permanganate in PCE-contaminated clayey till with sand lenses. DTU Environment. 2007

HU, G. J.; CHOU, R. Pilot test using potassium permanganate solution for VOCs-impacted groundwater cleanup. Battelle Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, 2002.

HUANG, K.; et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. 2005.

JAFFÉ, P. Manual para levantamento, investigação, avaliação e remediação de contaminantes de solo e água subterrânea por solventes clorados na indústria metalúrgica / eletro-eletrônica. 250 pg, 5 anexos, 2008.

JAZDANIAN, A. D. et al. Chemical Oxidation of Chloroethanes and Chloroethenes in a Rock/Groundwater System. In: Proceedings, Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, USA, p. 24-27. 2004.

LEITE, E.C.P. Otimização da remediação por processos térmicos através da formação de minerais reativos. Diadema, 2020.

LEME, I.P. Modelagem matemática do processo de oxidação química na remediação de solo tropical contaminado por tolueno. Diadema, 71 f. 2020.

LERNER, D.N., KUEPER, B.H., WEALTHALL, G.P. et al. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface. Research Report. Environment Agency, Bristol, UK. 2003.

MACKINNON, L.K.; THOMSON, N.R. Laboratory-scale in situ chemical oxidation of a perchloroethylene pool using permanganate. Journal of Contaminant Hydrology, Volume 56, Issues 1–2, Pages 49-74, 2002.

MANESS, A.D.; et al. Dehalogenimonas spp. can Reductively Dehalogenate High Concentrations of 1,2-Dichloroethane, 1,2-Dichloropropane, and 1,1,2-Trichloroethane. AMB Express. 2012.

MELO, G. A. Desenvolvimento de um projeto piloto de oxidação química in situ, visando a remediação de aquíferos freáticos impactados com compostos organoclorados: estudo de caso. São Paulo, 105p. 2012.

MENDES, G. P.; et al. Treatability studies of naphthalene in soil, water and air with persulfate activated by iron (II). Journal of Environmental Sciences, v. 90, p. 67-77, 2020.

OLIVEIRA, F.C. Avaliação da interação entre o persulfato de potássio com solos brasileiros para utilização da tecnologia de remediação por oxidação química in situ. 2015.

OLIVEIRA, F.C.; et al. Persulfate Interaction with Tropical Soils. Water Air Soil Pollution. v 227, 2016.

PANKOW, J.F.; CHERRY, J.A. Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater: History, Behavior, and Remediation. 1996.

RODRIGUEZ, C. P.; DE OLIVEIRA, S. M. B.; OLLER DO NASCIMENTO, C. A. A influência das características dos solos na remediação de locais contaminados através de processos oxidativos avançados com persulfato e reagente de Fenton. Águas Subterrâneas, [S. l.], v. 26, n. 1, 2012.

SALGADO, P. E. de T.; MARONA, H. R. N. Informações gerais e ecotoxicológicas de Solventes Clorados. 2004

SANCHEZ, L.E. Desengenharia. O passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais. Luís Enrique Sánchez. Edusp/Fapesp, São Paulo, 256 p., 2001.

SANTOS, A.; LORENZO, D.; DOMÍNGUEZ, C. Persulfate in Remediation of Soil and Groundwater Contaminated by Organic Compounds. 2021.

SCIULLI, B.E. Remediação do composto tetracloroeteno em subsuperfície através do processo de oxidação química in situ (ISCO). 2008.

- SCOT, T. W; et al. Catalyzing Persulfate for Groundwater and Soil Remediation. Applied Energy Concept, USA, 2014.
- SIGRIEST, R.L; CRIMI. M.; SIMPKIN. T. J. In situ Chemical oxidation for groundwater remediation. (SERDP ESTCP Environmental Remediation Tecnology, Book 3). New York. 724p. 2011.
- SILVÉRIO, P, F; GONÇALVES, C, Influência dos métodos de determinação da fração de carbono orgânico em solos nos estudos de qualidade da água subterrânea e de avaliação de risco. XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2008.
- SMWW 2320B ALKALINITY, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMWW, 23^a Edição, 2017.
- SMWW 5310 TOTAL ORGANIC CARBON (TOC), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater- SMWW, 23^a Edição, 2017.
- SOUTO, R.T; BRANDÃO, F.G; PINTO, M.C.F; MOURÃO, A.A. Estudo Comparativo de Modelos de Determinação da Alcalinidade em Amostras de Água Subterrânea. 2014.
- STRUSE, A.M; MARVIN, B.K.; CLAYTON, W.S. Push-pull tests: Field evaluation of in situ chemical oxidant of high explosives at the pantex plant. Proceeding of the third international conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. 2002.
- SUTHERSAN, S.S; PAYNE, F.C. In situ Remediation Engineering, Washington, DC, United States of America, 2005.
- TSITONAKI, A., et al. In situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 40:1, 55-91, 2010.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. Chemical Oxidation Guidance, Illinois, United States. 2008.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. Chemical oxidation in how to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers. Washington D.C.: USEPA, 2004.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. Proposed Designation of 1,1,2-Trichloroethane (CASRN 79-00-5) as a High-Priority Substance for Risk Evaluation. United States. 2019.
- XIE, T.; et al. Decontamination of dense nonaqueous-phase liquids in groundwater using pump-and-treat and *in situ* chemical oxidation processes: a field test. Journal of Colloid and Interface Science. 2021.
- XU, X.; THOMSON, N.R., A long term bench scale investigation of permanganate consumption by aquifer materials. Journal of Contaminant Hydrology. V.110, p.73-86, 2009.
- ZHAO, S.; DING, C.; HE, J. Detoxification of 1,1,2-trichloroethane to ethene by desulfitobacterium and identification of its functional reductase gene. 2015.