

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

LIANA CAROLINA CARVALHO ROCHA

Uma revisão sobre remediação de áreas contaminadas com tetracloroeteno

São Paulo

2022

LIANA CAROLINA CARVALHO ROCHA

Uma revisão sobre remediação de áreas contaminadas com tetracloroeteno

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.

Orientadora: Prof^a Dra. Marilda M. G. 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

Rocha, Liana Carolina Carvalho

Uma revisão sobre remediação de áreas contaminadas com tetracloroeteno / L. C. C. Rocha -- São Paulo, 2022.

44 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. Áreas contaminadas 2. Remediação do solo 3. Contaminação de águas subterrâneas 4. Tetracloroeteno I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

ROCHA, Liana Carolina Carvalho. Uma revisão sobre remediação de áreas contaminadas com tetracloroeteno. 2022. 44 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

O histórico das atividades produtivas e a disposição incorreta de resíduos, aliados à ausência de legislações ambientais efetivas, são responsáveis pela contaminação dos diversos compartimentos ambientais por uma gama de contaminantes, dentre eles o tetracloroeteno (PCE), um solvente halogenado amplamente utilizado na indústria como solvente e desengraxante, responsável pela contaminação de 596 áreas no Estado de São Paulo até dezembro de 2020. O PCE pertence ao grupo dos DNAPL (poluentes orgânicos mais densos que a água), assim, quando disposto no meio em quantidade suficiente para superar a pressão capilar, o PCE tende a migrar até atingir grandes profundidades da zona saturada. Ao longo desta migração, este composto pode se particionar em diferentes fases, tornando a sua remoção um processo complexo. Neste estudo realizou-se um levantamento bibliográfico sobre as técnicas de remediação de atenuação natural monitorada (ANM), biorremediação, oxidação química *in situ* (ISCO), *air-stripping* e barreira reativa permeável (BRP), a fim de apresentar uma visão geral sobre a remediação de áreas contaminadas pelo composto tetracloroeteno, como também, enfatizar e detalhar as metodologias que são promissoras na remediação de áreas contaminadas com este composto. O conhecimento prévio da dinâmica entre o sítio contaminado e o PCE é essencial para a determinação da técnica que será aplicada em determinado local. Devido à complexidade deste composto, a combinação de diferentes técnicas parece ser uma maneira promissora de atingir resultados positivos no processo de remediação de áreas contaminadas com PCE.

Palavras-chave: Áreas contaminadas. Remediação. Tetracloroeteno.

ABSTRACT

ROCHA, L. C. C. A review of remediation of tetrachloroethene contaminated areas. 2022. 44 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 history of production activities and the incorrect disposal of waste associated with the absence of effective environmental legislation are responsible for the contamination of various environmental compartments by a range of contaminants, including tetrachloroethene (PCE), a halogenated solvent widely used in industry as solvent and degreasing agent, responsible for the contamination of 596 areas in the São Paulo State until December, 2020. PCE belongs to the DNAPL group (dense non-aqueous phase liquid), so, when disposed in the environment in sufficient quantity to overcome capillary pressure, PCE tends to migrate until it reaches great depths of the saturated zone. During this migration, this compound can partition into different phases, making its removal a complex process. In this study, a bibliographic survey was carried out on the remediation techniques of monitored natural attenuation (MNA), bioremediation, in situ chemical oxidation (ISCO), air-stripping and permeable reactive barrier (PRB), in order to present an overview of remediation of areas contaminated by the compound tetrachloroethene, as well as emphasizing and detailing the methodologies that are promising in the remediation of areas contaminated with PCE. Prior knowledge of the dynamics between the contaminated site and the PCE is essential for determining the technique that will be applied in a given area. Due to the complexity of this compound, the combination of different techniques seems to be a promising way to achieve positive results in the remediation process of PCE contaminated areas.

Keywords: Contaminated areas. Remediation. Tetrachloroethene.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	10
2.1. Objetivos Específicos	10
3. JUSTIFICATIVA.....	11
4. METODOLOGIA	12
5. ÁREAS CONTAMINADAS.....	13
6. TETRACLOROETENO (PCE).....	15
6.1. Propriedades físico-químicas do tetracloroeteno (PCE)	16
7. DINÂMICA DO TETRACLOROETENO EM SUBSUPERFÍCIE.....	18
8. TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	21
8.1. Atenuação Natural Monitorada (ANM)	23
8.2. Biorremediação	26
8.3. Oxidação química <i>in situ</i> (ISCO).....	28
8.4. <i>Air-stripping</i>	30
8.5. Barreira Reativa Permeável	32
9. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DAS METODOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO	36
10. CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

1. INTRODUÇÃO

O histórico das atividades produtivas e os crescentes índices populacional e industrial, aliados à ausência de legislações ambientais efetivas, são responsáveis por afetar a qualidade dos diversos compartimentos ambientais, podendo levar a contaminação destes (ARMAS, 2007). Uma vez contaminados, diversos prejuízos são causados à população, seja afetando à saúde humana, a desvalorização das áreas impactadas ou, ainda, pelos diversos impactos sociais que podem ocasionar.

Em geral, o processo de contaminação ocorre com a disposição indevida de resíduos no solo, os quais liberam poluentes que interagem com as partículas sólidas, contaminando o solo, e ainda, podendo sofrer o processo de lixiviação, transportando esses poluentes até as camadas mais profundas, atingindo a água subterrânea (SHACKELFORD, 1993).

Este cenário tem trazido grande preocupação atualmente, visto que a água subterrânea é responsável pelo abastecimento de aproximadamente 50% da população mundial (POETER et al., 2020). Há ainda alguns países, como a Arábia Saudita, Dinamarca e Malta, que utilizam exclusivamente deste recurso para abastecimento humano (MMA/SRH, 2007). Em âmbito nacional, cerca de 60% da população brasileira é abastecida com água subterrânea para fins domésticos (IBGE, 2003). Os Estados de São Paulo, Bahia, Rio Grande do Sul, Ceará e Piauí, são os que mais utilizam esse tipo de recurso.

Dessa forma, a fim de atender às necessidades da população presente sem comprometer as gerações futuras, juntamente com a necessidade do desenvolvimento econômico, os órgãos ambientais fiscalizadores passam a incorporar assuntos sustentáveis, ecológicos e de meio ambiente no cotidiano das empresas. Estes órgãos propõem legislações e iniciativas, por meio de ações objetivas e de gestão que visam possibilitar o gerenciamento de áreas contaminadas causadas por atividades antrópicas, além de propor medidas de eficiência e controle para reduzir os níveis de degradação existentes em uma determinada área (SANTO, 2019).

Dentre os contaminantes amplamente encontrados em áreas contaminadas, os solventes halogenados estão presentes em 596 áreas, cerca de 9,3% do total de áreas contaminadas e reabilitadas registradas no Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo até dezembro de 2020 (CETESB, 2020). Este grupo de contaminantes é representado por oito compostos principais, sendo eles, o tetracloroeteno (tetracloroetileno, percloroetileno, PCE), tricloroeteno (tricloroetileno, TCE), clorofórmio, tetracloreto de carbono, cloreto de

metila, cloreto de metileno, dicloroeteno e cloreto de vinila; em geral, formados pela hidrocloração e cloração de compostos orgânicos.

Estes compostos, em especial o tetracloroeteno (conhecido comercialmente como percloroetileno), foram amplamente utilizados como solvente e desengraxante em diferentes setores da indústria no passado, tais como galvanização, fabricação de tintas, lavagem à seco, etc. O tetracloroeteno é um poluente líquido transparente e incolor, de odor característico e semelhante ao éter. Sua indiscriminada aplicação e manuseio incorreto resultaram na contaminação dos recursos hídricos em diversas partes do mundo, trazendo grandes preocupações, devido ser altamente tóxico e potencialmente carcinógeno (ARMA, 2007; SHAH; SHING, 1988; BHATT et al., 2007), oferecendo riscos à saúde humana e à qualidade do ecossistema.

No organismo humano o PCE pode causar diversos efeitos nocivos à saúde, dentre eles destacam-se sintomas de náuseas, vômitos, arritmia cardíaca e depressão do sistema nervoso central, além do seu potencial como elemento cancerígeno. No meio ambiente são diversos os prejuízos causados, desde afetar toda a fauna e flora existente na área, impossibilitar o uso da água subterrânea local, até a desvalorização econômica e à dificuldade de promover a remediação da área.

Neste contexto, esta pesquisa tem o objetivo de apresentar e discutir uma visão geral sobre áreas contaminadas com tetracloroeteno através de um compilado de informações publicadas em artigos científicos. Aspectos tais como o comportamento deste composto quando disposto no meio, técnicas de remediação utilizadas para a sua remoção, como também, uma análise crítica sobre as técnicas mais promissoras, serão discutidos ao longo deste estudo.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo consiste em apresentar uma visão geral sobre a remediação de áreas contaminadas pelo composto tetracloroeteno (PCE) com base em informações da literatura.

2.1. Objetivos Específicos

- Analisar informações e características de áreas contaminadas com tetracloroeteno, através da avaliação do comportamento e a dinâmica do PCE em subsuperfície;
- Apresentar uma análise das técnicas de remediação e medidas de intervenção que vêm sendo utilizadas em áreas contaminadas por este composto;
- Enfatizar e detalhar as metodologias que podem ser promissoras na remediação de áreas contaminadas com tetracloroeteno.

3. JUSTIFICATIVA

Dadas as características do composto tetracloroeteno (PCE), um solvente clorado de elevado grau de toxicidade, alta persistência em subsuperfície e carcinogênico, que é capaz de se acumular tanto em forma de vapor, dissolvido e sorvido no meio, podendo causar diversos prejuízos à qualidade do ecossistema e à saúde humana, é de grande relevância que se faça um estudo de revisão da literatura a fim de fornecer uma visão geral sobre a remediação de áreas contaminadas por este composto. Ainda, que forneça uma análise crítica das técnicas que vêm sendo utilizadas para a remediação do PCE, como também das metodologias que se parecem promissoras para tal uso, visando contribuir para um melhor conhecimento deste composto e formas eficientes para a sua remoção do meio contaminado.

4. METODOLOGIA

Esta pesquisa utilizou a seguinte metodologia:

- Pesquisa bibliográfica na literatura nacional e internacional, para a fundamentação teórica sobre as áreas contaminadas com tetracloroeteno (PCE) com ênfase aos tipos de técnicas de remediação empregadas nessas áreas;
- Plataformas de pesquisas e sistemas de base de dados utilizados: Periódicos CAPES, Scopus, Science Direct, Scielo, Web of Science e Google acadêmico;
- Pesquisa em documentos disponíveis por órgãos ambientais: CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) e USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, em inglês *United States Environmental Protection Agency*);
- Triagem das pesquisas selecionadas, leitura e sistematização das informações;
- Análise crítica e discussões gerais das informações obtidas quanto às características das áreas contaminadas com tetracloroeteno e à eficiência das técnicas de remediação empregadas.

5. ÁREAS CONTAMINADAS

No Brasil, o histórico de uso e ocupação desordenado das áreas, a inexistência de legislação e a falta de fiscalização por parte dos órgãos ambientais, fazem com que os registros de áreas contaminadas ainda sejam incipientes, sendo que apenas os Estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro possuem cadastro dessas áreas disponíveis para consulta (ARAÚJO-MOURA; CAFFARO, 2015).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) define área contaminada como:

“Área, local ou terreno, na qual existe comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Quando na área, esses contaminantes podem acumular-se nos diversos compartimentos ambientais, tais como o solo, sedimentos, rochas, águas subterrâneas, e até mesmo nos pisos e estruturas de construções. Podem também serem transportados entre esses meios, por diferentes mecanismos, modificando as características naturais de qualidade dos compartimentos ambientais e colocando em riscos os bens a proteger (CETESB, 2018).”

De acordo a Política Nacional do Meio Ambiente, os bens a proteger são: a saúde humana, a fauna e a flora, a qualidade do solo, das águas e do ar, os interesses de proteção à natureza, a ordenação territorial e planejamento regional e urbano, como também a segurança e ordem pública (Política Nacional do Meio Ambiente, Lei 6.938/81).

Em 2009, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Resolução nº 420 de 2009, estabeleceu critérios e valores orientadores de qualidade do solo (valores de prevenção e valores de intervenção) quanto à presença de substâncias químicas, bem como diretrizes para o gerenciamento ambiental de solos contaminados por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (ARAÚJO-MOURA; CAFFARO, 2015).

Em geral, a contaminação é causada pelo manuseio incorreto de poluentes e/ou resíduos, como também, resultado de medidas de proteção ineficientes acerca das atividades

antrópicas. Existem, ainda, as atividades potencialmente poluidoras, decorrente do tipo de resíduos que geram.

6. TETRACLOROETENO (PCE)

O tetracloroeteno, ou como conhecido comercialmente percloroetileno, perc, ou ainda pela sigla PCE, faz parte do grupo dos solventes halogenados, que consistem em compostos formados pela hidrocloração e cloração de compostos orgânicos. Além do PCE, também fazem parte deste grupo os compostos tricloroeteno (tricloroetileno, TCE), tetracloreto de carbono, cloreto de metileno, cloreto de metila, clorofórmio, dicloroeteno e cloreto de vinila.

O PCE consiste em um composto altamente tóxico e potencialmente carcinógeno (ARMA, 2007; SHAH; SHING, 1988; BHATT et al., 2007), largamente utilizado como solvente para a lavagem a seco de produtos (comumente denominado "fluído de limpeza a seco") e desengraxe de metais. Este composto também é usado na produção de outros produtos químicos e alguns produtos de consumo, especialmente para limpeza (MCCULLOCH; MIDGLEY, 1996; YANG; MCCARTY, 2000).

A produção mundial do PCE atingiu aproximadamente 1 milhão de toneladas em 1985. No século XX, o PCE atingiu o auge da sua utilização, devido ser empregado largamente como solvente não inflamável, em diferentes tipos de indústrias. Na indústria de lavagem a seco, por exemplo, este composto é bastante explorado devido suas características de não inflamabilidade, não explosividade, alto poder de solvência, alta densidade, baixa viscosidade e tensão superficial, que lhe conferiam sua fácil penetração nos tecidos (DOHERTY, 2000; KOVACS et al., 2001).

Entretanto, sua indiscriminada aplicação, bem como seu armazenamento de forma inadequada, resultou na contaminação das águas subterrâneas em diversas partes do mundo. Apenas no Estado de São Paulo, segundo dados da CETESB (2020) sobre áreas contaminadas e reabilitadas registradas no Estado de São Paulo até dezembro de 2020, os solventes halogenados são responsáveis pela contaminação de 596 áreas.

Áreas contaminadas com solventes halogenados, principalmente com PCE, que é o composto-pai deste grupo de compostos, traz riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Para os seres humanos, em casos de contaminação com PCE os sintomas clássicos de envenenamentos são dores de estômago, náuseas e fadiga. Não há qualquer prova da ocorrência de lesão permanente ao sistema nervoso central, quando da exposição ao PCE dentro dos limites aceitáveis pela legislação ambiental, não sendo também comprovados efeitos evolutivos e de ordem reprodutiva. Quanto ao seu potencial como agente carcinógeno, estudos com ratos demonstraram um aumento de tumores no fígado quando os animais foram expostos ao PCE. Em humanos ainda não foram estabelecidas relações entre exposição ao PCE e carcinogênese,

entretanto, sua classificação toxicológica é como substância potencialmente carcinogênica para humanos (CAVALLERI, 1994).

No meio ambiente, o PCE, devido suas diversas características, tende a se particionar em diferentes formas, contaminando os diferentes compartimentos ambientais, e ainda, apresenta facilidade em atingir grandes profundidades, causando diversos prejuízos ao meio. Além disso, a degradação sequencial do PCE, gera compostos como o TCE, DCEs e cloreto de vinila, que são muito mais tóxicos, e, no caso do cloreto de vinila, mais móveis que o próprio PCE, tornando mais difícil o processo de remediação deste composto.

6.1. Propriedades físico-químicas do tetracloroeteno (PCE)

O PCE, de fórmula química $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, consiste em um poluente líquido, quando em condições ambiente, transparente e incolor, de odor característico e semelhante ao éter. É um composto de baixa solubilidade e, portanto, tende a formar uma fase imiscível em água, tratando-se de um NAPL (*non-aqueous phase liquid*) (LIN et al., 2018).

De acordo com Alexander et al. (1994) e Sethi e Di Molfetta (2019), os NAPL podem ser classificados de acordo com a sua densidade em relação a densidade da água que é igual a 1,0 kg/L, como LNAPL (*light non-aqueous phase liquid*, aqueles com densidade menor que a da água) ou DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid*, compostos com densidade maior que a da água). O PCE apresenta densidade específica de aproximadamente 1,6 kg/L (SCIULLI, 2008), ou seja, maior que a da água, sendo, portanto, classificado como um DNAPL. Entre outras características, este parâmetro confere ao PCE a facilidade de percolar para as camadas mais profundas do aquífero.

Outra propriedade de grande relevância do PCE é o alto coeficiente de partição ao carbono orgânico, Koc que este composto apresenta. Altos valores de Koc indicam que o composto apresenta tendência ao processo de sorção, isto é, quando presente no meio em quantidade significante de massa, a maior massa de PCE tende a ficar retida nas partículas do solo, ao invés de dissolvida na água. Portanto, espera-se que nos locais onde ocorre a percolação de plumas de PCE, exista a presença de PCE adsorvido no solo (LIN et al., 2018). Por outro lado, as eventuais plumas formadas por este composto são pequenas.

Segundo Pankow e Cherry (1996), essa tendência do PCE ao processo de sorção, possui a vantagem de diminuir a sua taxa de migração dissolvida na água subterrânea, que tende a sofrer retardamento em função das interações entre a pluma de contaminação e o solo. Por

outro lado, esta tendência também pode ser vista como uma desvantagem, uma vez que o processo inverso pode ocorrer, ou seja, parte da massa de PCE sorvida no solo poderá voltar gradualmente a se dissolver na água subterrânea pelo processo de difusão molecular, caracterizando o fenômeno denominado como *back-diffusion*. Neste caso, a massa de PCE sorvida funciona como uma fonte secundária de contaminação que poderá causar a contaminação da área por um longo período.

Além destas propriedades, o PCE possui alto grau de volatilização, o que o classifica como um composto orgânico volátil (VOC). Assim, quando presente na zona não saturada do solo, este composto tende a particionar para o estado gasoso (SCIULLI, 2008). Da mesma forma, quando em fase dissolvida em zona saturada, o PCE pode se particionar para a fase vapor.

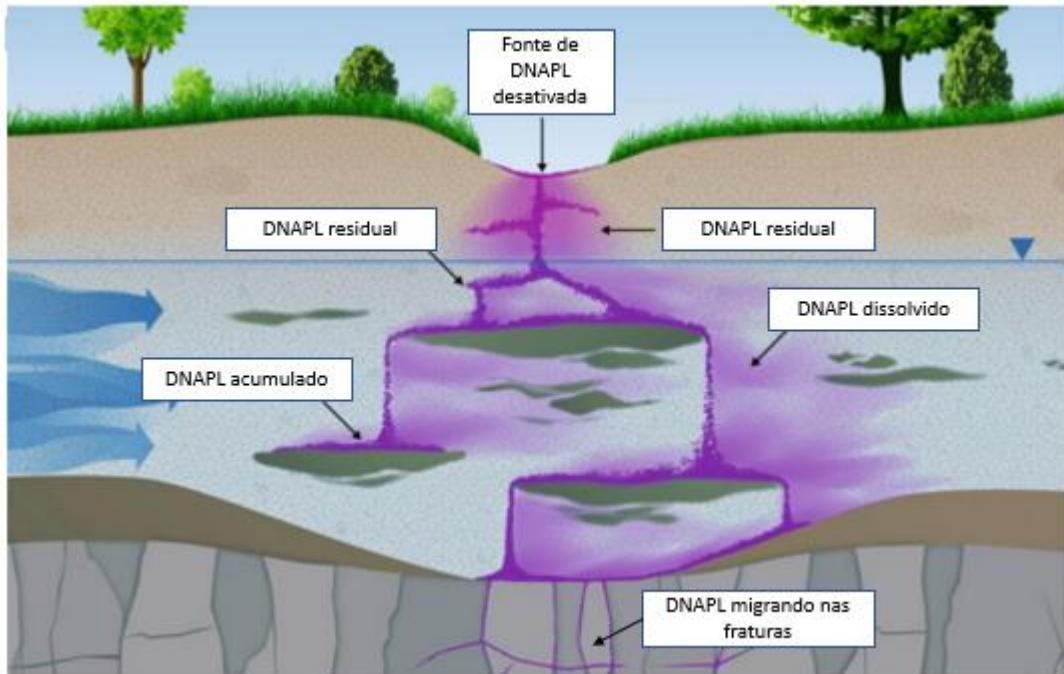
Em termos de biodegradação, este composto possui lenta degradação, possuindo tempo de meia vida de aproximadamente 13 meses em águas superficiais, sendo que a maior parte é perdida por volatilização. Em águas subterrâneas, o tempo de meia vida é maior, devido ao processo de volatilização ser menor, ou seja, concentrações de PCE não são reduzidas pela partição deste composto para a fase vapor, assim toda a concentração inicial do PCE estará presente ao longo da pluma, sendo necessário um tempo maior de meia vida para reduzir essa concentração na água subterrânea (WEISSFLOG et al., 2004).

7. DINÂMICA DO TETRACLOROETENO EM SUBSUPERFÍCIE

A Figura 1 representa um vazamento típico de DNAPL e a sua disposição no meio após um longo período. O mesmo comportamento é esperado para o PCE, visto que este é um DNAPL. Assim, quando um determinado volume de PCE é disposto no meio, devido sua característica de densidade, maior que a da água, o PCE é capaz de migrar verticalmente até grandes profundidades, se o volume infiltrado for suficiente para superar a pressão capilar e mover a água dos poros, parando somente ao interceptar uma estrutura geológica impermeável ou de baixa permeabilidade (GULERIA; CHAKMA, 2021; MINSLEY et al., 2007; YOUNG; BALL, 1994). Dessa forma, o grau de movimentação do composto no meio depende das condições geológicas e da eventual massa de PCE disposta no meio, podendo em alguns casos levar a formação de fase livre em aquíferos profundos.

Outra característica que pode ser vista através da Figura 1 é o particionamento do PCE em diversas fases (XU et al., 2019), podendo ser encontrado nas fases vapor, sorvida, residual, dissolvida e livre, como apresentado na Figura 1 para os DNAPLs.

Figura 1 - Modelo conceitual de um vazamento de DNAPL em meio poroso (Adaptado de Kueper, 2014).



A tendência ao particionamento do PCE nas diferentes fases é determinada pelas suas propriedades físicas e químicas, as quais são apresentadas na Tabela 1. Como por exemplo, o grau de adsorção do PCE às partículas de solo varia de acordo com o conteúdo de carbono orgânico presente nas partículas do solo. Assim, a medida da tendência de um composto

orgânico ser adsorvido no solo é feita com base no coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc}). Para o PCE, Fetter (1994) estimou um valor de K_{oc} de 303 mL/g, indicando que o composto apresenta um grau de adsorção moderada.

Outra propriedade determinante para a forma como o PCE é encontrado no meio é a solubilidade. Por apresentar baixa solubilidade em água, de aproximadamente 150 mg/L (FETTER, 1994), quando presente no meio aquoso, este contaminante tende a se dissolver pouco formando, portanto, uma fase imiscível que pode ser livre ou residual (NSIR et al., 2018). As fases livre e residual se diferenciam pela mobilidade que apresentam no meio. A fase livre é contínua e móvel, enquanto a fase residual é descontínua e imóvel, ou seja, ocorre quando o produto fica retido no espaço poroso (FETTER, 1994).

O grau de saturação, ou seja, o volume de DNAPL retido no poro, em relação ao volume total do poro, varia no decorrer da migração. Quando se atinge a saturação residual, ou seja, quando o NAPL torna-se descontínuo, ele para de migrar e é imobilizado pelas forças capilares formando a fase residual (NSIR et al., 2018).

Tabela 1 – Características do tetracloroeteno (Adaptado de ARMAS, 2011).

Descrição	Dados	Referência
Fórmula química	C_2Cl_4	Pankow e Cherry (1995)
Sigla	PCE	Pankow e Cherry (1995)
CAS	127-18-4	Chemfinder
Peso molecular (g/mol)	165,8	Pankow e Cherry (1995)
Densidade (kg/L)	1,62	Fetter (1994)
Ponto de fusão (°C)	-22,3	Chemfinder
Ponto de ebulição (°C)	121,4	Pankow e Cherry (1995)
Densidade relativa do vapor a 25° Celsius e 1 atm (ar = 1)	1,12	Pankow e Cherry (1995)
Pressão de Vapor (mmHg, 25° C)	18,9	Pankow e Cherry (1995)
Pressão de Vapor (mmHg)	14	Otten et al. (1997)
Solubilidade (mg/L)	150	Fetter (1994)
Constante de Henry -Hpc (atm x m ² / mol, 25°C)	0,0174	Pankow e Cherry (1995)
K_{oc} (mL/g)	303	Fetter (1994)
Viscosidade Absoluta (cP)	0,9	Pankow e Cherry (1995)
Log K_{ow}	2,6	Otten et al. (1997)

Os valores de pressão de vapor e constante de Henry determinados por Pankow e Cherry (1996) e Otten et al. (1997), os quais indicam o grau de volatilidade de um elemento químico em solução, são característicos de compostos que apresentam alta pressão de vapor e constante de Henry, indicando que o PCE tende a se volatilizar rapidamente para a atmosfera,

formando a fase vapor do contaminante. Da mesma maneira, quando o PCE está na forma de fase livre ou residual, na zona insaturada, este tende a se volatilizar, formando uma fase gasosa, que tende a se movimentar para o ambiente (SCIULLI, 2008).

Assim, observa-se que a migração e distribuição do PCE no meio são dependentes de diversas variáveis relacionadas as suas propriedades físicas e químicas, e ainda da heterogeneidade geológica da área contaminada, fazendo com que a remediação de áreas contaminadas por PCE em subsuperfície seja uma atividade complexa.

8. TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

O cenário mais comum em áreas contaminadas é a presença de uma gama de contaminantes coexistindo em um mesmo sítio. Os tipos e grupos de contaminantes ali presentes, em geral, estão associados ao tipo de atividade causadora da contaminação, como também, podem ser produtos dos processos de degradação, atenuação ou remediação dos contaminantes primários (contaminantes-pais).

A definição do tipo de contaminante presente na área é um passo importante do gerenciamento de áreas contaminadas, visto que a partir disso pode-se definir quais as intervenções e técnicas mais eficazes para a remediação e/ou atenuação daquele determinado tipo de contaminante, como também, pode-se prever qual o comportamento esperado daquele composto no meio (KRAM et al., 2001). No Estado de São Paulo, considerando os dados publicados de áreas contaminadas (CETESB, 2020), os principais contaminantes encontrados são os combustíveis automotivos, solventes aromáticos, PAHs, metais, TPH e solventes halogenados.

Com a evolução da tecnologia, grandes avanços são vistos também nas técnicas de remediação para áreas contaminadas (BRADL; XENIDIS, 2005; KHALID, 2017). Vale lembrar que técnicas de remediação são aquelas, também denominadas de medidas de tratamento, que atuam na redução da massa de contaminante.

Além destas, segundo Moraes et al. (2014), outros tipos de intervenções podem ser adotados no gerenciamento de áreas contaminadas, como as medidas de controle institucional e as de controle de engenharia, como explicados a seguir:

- Medidas de controle institucional: estas medidas visam interromper a exposição dos receptores. Consistem em medidas como a imposição de restrições de uso, incluindo o uso do solo, da água subterrânea, da água superficial, o consumo de alimentos e ao uso de edificações em determinado local.
- Medidas de controle de engenharia: São ações baseadas em práticas de engenharia, que visam interromper a exposição dos receptores, atuando sobre os caminhos de migração dos contaminantes.

A determinação do tipo de técnica e/ou intervenção que será utilizada em determinada área contaminada é feita com base em diversos fatores, tais como o tipo de contaminante

presente, as características do sítio contaminado, os fenômenos naturais envolvidos, os custos financeiros e o tempo de remediação necessário (MORAES et al., 2014). Atualmente sabe-se da existência de diversas técnicas que podem ser utilizadas de forma individual ou ainda associadas entre si.

No Estado de São Paulo, as técnicas mais aplicadas para a remediação/tratamento das águas subterrâneas contaminadas, na zona saturada, são a extração multifásica, o bombeamento e tratamento, e a recuperação de fase livre. Enquanto na zona insaturada, a remoção de solo/resíduo e a extração de vapores são as técnicas mais empregadas (CETESB, 2020).

Segundo Sato, Hartenstein e Motes (2001), a contaminação de água e solos por organoclorados desperta, desde a década de 70, o interesse pelo estudo de diferentes tecnologias para a degradação destes contaminantes. Os difundidos métodos não destrutivos, como por exemplo, a extração de vapor, *air stripping*, sorção com carvão ativado, etc., são tecnologias muito utilizadas devido seu custo inicial de tratamento ser bastante atrativo. Entretanto, estas tecnologias promovem apenas a transferência de massa do contaminante entre diferentes fases, não atuando na sua completa remoção do meio.

Com isso, surgiu a necessidade do desenvolvimento de técnicas capazes de atuar na degradação dos compostos contaminantes, as técnicas destrutivas, como a incineração (faz a degradação por meio da combustão), processos oxidativos avançados (aplicação de substâncias químicas que promovem a degradação) e tecnologias que envolvam a aplicação de microrganismos para a degradação dos contaminantes (biorremediação). A maior vantagem das tecnologias destrutivas é que estas podem promover a mineralização das moléculas dos contaminantes, levando a formação de substâncias inócuas, como água e gás carbônico, como também íons inorgânicos (SATO; HARTENSTEIN; MOTES, 2001).

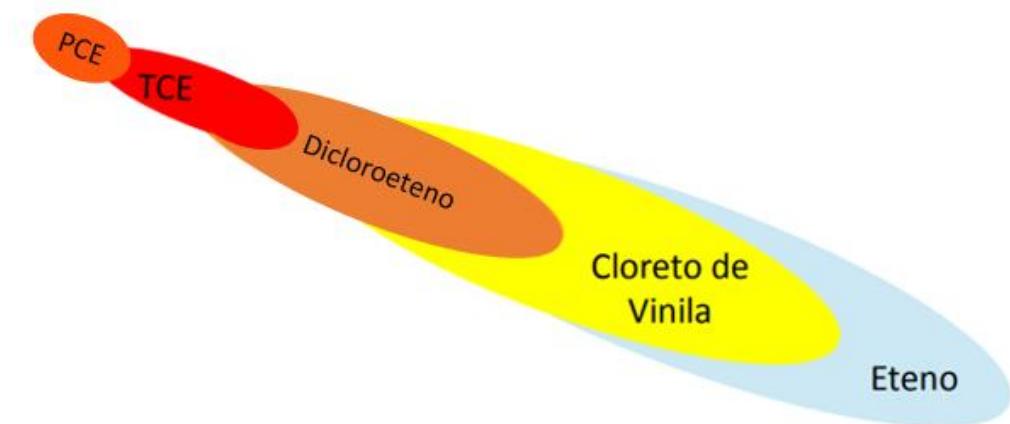
Considerando a remediação do PCE, os processos de transformação e degradação dependem tanto das características físico-químicas do composto, como também das propriedades do solo da área contaminada. Tratando-se, por exemplo, de uma contaminação em solos argilosos, com alto teor de matéria orgânica, determinados contaminantes são complexados, aumentando a persistência destes no meio ambiente (DOBARADARAN et al., 2014). Com base nisso, a seguir serão discutidas as técnicas de remediação mais empregadas para a remoção de PCE do meio.

8.1. Atenuação Natural Monitorada (ANM)

A atenuação natural monitorada (ANM) é uma técnica de remediação que atua por meio da degradação natural dos compostos (KAWABE; KOMAI, 2019) e, portanto, é eficaz para aqueles capazes de serem decompostos pelos processos de degradação. Em geral, os grupos de contaminantes alvo da ANM, são os compostos orgânicos voláteis (VOCs) não halogenados, compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs) e combustíveis derivados do petróleo.

De acordo com Pankow e Cherry (1996), a atenuação natural do PCE ocorre por meio do processo de decloração redutiva, o qual consiste na retirada gradual dos átomos de cloro da estrutura molecular do PCE em função do ganho de elétrons (redução química) da molécula de PCE. Assim, a partir do processo de ANM, o PCE tende a sofrer alterações em sua estrutura, se degradando e formando compostos-filhos. A Figura 2 apresenta os compostos-filhos típicos que são produzidos na degradação do PCE. Um dos problemas relacionados a formação dos compostos-filhos é que alguns deles, como o cloreto de vinila, apresenta maior toxicidade e mobilidade do que os compostos-pai, trazendo maiores riscos à saúde humana exposta naquela área contaminada (CHANG et al., 2017).

Figura 2 - Compostos-filhos formados na degradação do PCE: tricloroeteno (TCE), dicloroeteno, cloreto de vinila e eteno.



A ANM baseia-se no uso de processos naturais para a degradação dos contaminantes, reduzindo suas concentrações até os níveis aceitáveis. Estes processos podem ser diluição,

sorção química, volatilização, biodegradação e outras reações químicas, desencadeadas pelos materiais presentes em subsuperfície (ÅKESSON et al., 2021).

Contudo, apesar de ocorrer por meio de processos naturais, a ANM não é uma técnica que age sozinha, sem monitoramento. Esta tecnologia necessita ser monitorada e sua consideração requer análise da evolução dos contaminantes, taxas de degradação e caracterização dos modelos de exposição. Para verificar se as taxas de degradação estão conforme a meta de remediação da área, são realizadas amostragens e análises químicas, além de uma extensa caracterização da área para analisar a eficiência da ANM no local (WEATHERILL, 2018).

De acordo com Åkesson et al. (2021), alguns fatores podem limitar a aplicação e a eficiência da técnica de ANM, tais como:

- a atenuação natural deve ser realizada em áreas onde não ocorram impactos para os receptores;
- pode ocorrer a migração dos contaminantes antes de serem degradados;
- degradações intermediárias podem ser mais tóxicas e móveis do que os contaminantes primários;
- o tempo necessário para a remediação pode ser maior do que o requerido.

Dessa forma, para a aplicação da ANM em uma determinada área, é necessária a caracterização de diversos parâmetros, tais como os tipos e concentração dos contaminantes, umidade, nutrientes disponíveis, presença de oxigênio, etc. No caso do PCE, devido ser um composto recalcitrante em subsuperfície, ou seja, com elevada persistência, ainda deve ser considerado o tempo de monitoramento necessário para atingir os níveis de remediação desejado, e a formação e acúmulo de compostos-filhos ou subprodutos, mais tóxicos e mais móveis, como o TCE e o cloreto de vinila (CHANG et al., 2017).

Vieth et al. (2003) investigaram a atenuação natural do PCE e do TCE em uma área com um aquífero quaternário superior e um aquífero terciário inferior de uma antiga planta de lavagem a seco localizado em Leipzig (Alemanha), através da análise de isótopos de carbono estável. Amostras de água subterrânea foram coletadas durante uma campanha de monitoramento realizada em 2001. O enriquecimento dos isótopos de carbono na fração residual de PCE e um fator de fracionamento isotópico de experimentos laboratoriais foram usados para calcular a eficiência da biodegradação no aquífero quaternário, os quais indicaram que ambos os contaminantes, PCE e TCE, foram degradados neste aquífero.

No caso do aquífero terciário, as frações dos isótopos de carbono de PCE e TCE indicaram que a diminuição nas concentrações destes contaminantes provavelmente não foi causada por processos microbianos, ou seja, a atenuação natural monitorada mostrou-se menos efetiva neste aquífero. Vieth et al. (2003) afirmam que tal fato ocorre devido as condições geoquímicas do aquífero terciário, que são menos favoráveis para a ocorrência dos processos de biodegradação natural. A atenuação natural de PCE foi avaliada por Nijenhuis et al. (2007), em um aquífero anaeróbio na região de Bitterfeld (Alemanha), usando abordagens de fracionamento de isótopos estáveis, estudos de microrganismos e detecção de táxons específicos de bactérias capazes de degradar etenos clorados. Os autores avaliaram a eficiência e a extensão da biodegradação do PCE por meio dos dados de concentração e da assinatura isotópica deste composto. Na assinatura isotópica, se um produto é mais transformado, a assinatura do isótopo pode se tornar mais pesada em comparação com o composto inicial, mas, ao final, o produto deve ter uma assinatura isotópica semelhante em comparação ao composto inicial. Assim, se um produto for considerado relativamente leve em comparação com o composto-pai, a biodegradação estaria na fase inicial. Da mesma forma, à medida que a biodegradação prossegue, o produto vai se tornando mais pesado, até atingir o último estágio, com a formação do composto final, o qual possui composição isotópica semelhantes à do composto-pai.

Nos estudos feitos em campo, Nijenhuis et al. (2007) analisaram a presença de vários organismos potencialmente desalogenantes no processo de atenuação natural do PCE, incluindo os *Dehalococcoides*, *Desulfuromonas*, *Desulfitobacterium* e *Dehalobacter*. Dentre estes, os autores indicaram que os organismos do tipo *Dehalococcoides* foram os que apresentaram as maiores taxas de biodegradação de PCE para cloreto de vinila e eteno e, portanto, poderia ser um microrganismo chave no processo de atenuação natural em Bitterfeld. Além disso, os autores também encontraram outras sequências correspondentes a grupos de microrganismos capazes de promover a desalogenação parcial de PCE e TCE para cis-DCE, os quais podem ser responsáveis pela biodegradação parcial destes compostos. Entretanto, devido a toxicidade de alguns dos compostos-filhos do PCE, como o cloreto de vinila, Nijenhuis et al. (2007) indicam que a melhor alternativa de remediação para ser usada em Bitterfeld é aquela que promove a completa biodegradação do PCE, ou seja, os microrganismos do tipo *Dehalococcoides*.

8.2. Biorremediação

Alternativamente aos métodos físicos e químicos, pode-se utilizar os métodos biológicos, os quais atuam sob determinadas condições na degradação dos compostos contaminantes, produzindo compostos não tóxicos (FREEDMAN; GOSSETT, 1989).

Dessa forma, a biorremediação pode ser definida como um processo que emprega microrganismos, como bactérias, fungos e leveduras, para degradarem contaminantes orgânicos que em condições favoráveis são transformados em produtos não tóxicos e/ou menos nocivos (IBBINI et al., 2010). Para Litchfield (2005), biorremediação pode ser definida ainda, como a aplicação de organismos vivos em ambiente contaminado com o objetivo de reduzir a concentração dos contaminantes em níveis não detectáveis ou aceitáveis pelos órgãos ambientais, ou ainda, em poluentes não tóxicos.

O processo de biorremediação pode acontecer tanto no próprio sítio, denominada de biorremediação *in situ*, quando o tratamento da área contaminada é realizado no próprio lugar em que ocorreu a contaminação, ou biorremediação *ex situ*, neste caso, o tratamento do material contaminado é feito fora do local poluído e, portanto, é necessário realizar a remoção e transporte do material contaminado até o local do tratamento (PATIL et al., 2014). Em geral, o tratamento *ex situ* é menos complexo, entretanto, apresenta potencial de contaminação secundária, devendo ser realizado com os devidos cuidados.

Devido uma grande gama de microrganismos que podem ser utilizados, a tecnologia da biorremediação pode ser feita de diversas maneiras. A escolha do tipo de microrganismo e o método de biorremediação que será utilizado em determinada área devem serem feitas com base nos dados de caracterização química, física e microbiológica da área contaminada e do tipo de contaminante e/ou grupo de contaminantes presentes na área. Para os tratamentos *in situ* geralmente emprega-se a biorremediação por meio da bioestimulação dos microrganismos através da introdução de nutrientes no meio, ou pelo método de bioventilação, que aumenta as reações de degradação, além de estimular o crescimento microbiano. Para os tratamentos *ex situ*, pode-se empregar o método de bioaumentação, entretanto, é necessário a realização de investigações prévias para selecionar os microrganismos capazes de degradar os contaminantes presentes naquele solo (HLIHOR et al., 2017; XU et al., 2019).

Geralmente os produtos formados a partir da degradação de organoclorados possuem menor estabilidade química, e, portanto, podem aumentar a toxicidade do solo por serem mais reativos em relação aos compostos-pai (FIELD; SIERRA-ALVAREZ, 2008). A

biorremediação vem sendo vista como boa alternativa para eliminar ou minimizar a toxicidade de tais compostos (HOFRICHTER, 2002; ROBLES-HERNÁNDEZ et al., 2008).

Estudos de biorremediação foram conduzidos por Ibbini et al. (2010) em um site contaminado com tetracloroeteno, localizado em Manhattan Kansas. Nos aquíferos raso e profundo do local foram encontrados PCE e seus produtos de degradação em concentração acima de seus limites máximos aceitáveis, cerca de 15 mg/L na zona profunda e 1 mg/L na zona rasa. Os autores realizaram experimentos de bioestimulação com microrganismos preparados em laboratório a partir de diferentes nutrientes, tais como ésteres metílicos de óleo de soja, extrato de levedura, glicose, lactato, metanol e soro de queijo. Além dos microrganismos, os autores utilizaram bactérias KB^{-1} comercialmente disponíveis para bioestimular a degradação do PCE.

Os resultados obtidos por Ibbini et al. (2010) indicaram que a bioestimulação não foi suficiente para degradar completamente o PCE como cis-DCE (c-DCE), tanto no ambiente da água subterrânea, quanto no solo. Analisando individualmente cada tipo de microrganismo, os autores relataram que aqueles produzidos a partir do extrato de levedura e ésteres metílicos de óleo de soja criaram condições de redução para a cultura de bactérias KB^{-1} , resultando em aproximadamente 90% da degradação da massa de PCE. Os microrganismos preparados a partir do soro de queijo (com concentrações de 0,01% a 0,025%) reduziram a concentração de PCE, enquanto aqueles preparados a partir da adição de 0,05% de soro de queijo e superiores inibiram a cultura da bactéria KB^{-1} . Segundo Ibbini et al. (2010) essa inibição ocorreu devido à queda do pH que dificultou a atividade da cultura bacteriana.

Nos ensaios conduzidos, os autores relataram que a degradação completa de PCE ocorreu quando a cultura de KB^{-1} contendo bactérias *Dehalococcoides* foi introduzida em condições anaeróbias. Em geral, os resultados encontrados indicaram que a concentração total de etenos clorados diminuiu cerca de 80% na área de estudo piloto devido à biorremediação. Ibbini et al. (2010) destacam, ainda, que a biodegradação dos etenos clorados continuou por um longo prazo (vários meses) após a adição de nutrientes, ou seja, a taxa de biodegradação foi ainda maior do que a reportada no estudo, demonstrando a eficiência da biorremediação nos sítios contaminados com eteno clorados.

Mohammadi et al. (2021) investigaram a biorremediação do PCE e do TCE em um sítio contaminado com alta concentração destes poluentes, utilizando uma cultura de bactérias fornecidas pela Bioclear B.V. (Evenblij em Hoogeveen-Países Baixos), em ensaios laboratoriais. Os autores realizaram ensaios de batelada utilizando 18 amostras contendo diferentes razões de bactérias e soluções contaminantes com concentrações variando de 16,5

g/L a 100 g/L, as quais foram submetidas a agitação de 150 rpm à temperatura ambiente. No geral, os autores relataram que o produto final obtido nos ensaios foi o eteno e a taxa de biodegradação do PCE aumentou gradativamente com o aumento da concentração inicial do contaminante em solução.

Mohammadi et al. (2021) relataram que o processo de biodegradação iniciou após 3 dias nos lotes com menor concentração, e que, após 10 dias, a taxa de conversão de PCE para TCE era baixa. Além disso, a concentração de TCE tornou-se próxima a zero após 10 dias. No entanto, o início da biodegradação do TCE foi mais longo do que para o PCE, e a taxa de biodegradação do TCE foi mais rápida do que a do PCE. Os autores concluíram, ainda, que não houve um único organismo capaz de biodegradar o PCE para eteno diretamente, sendo que em sua maioria, os microrganismos isolados proporcionaram a biodegradação parcial produzindo altas concentrações de cloreto de vinila. Os autores afirmaram também que a maior taxa de biodegradação foi obtida para o ensaio utilizando consórcio de microrganismos, o qual foi capaz de converter o PCE em eteno, de forma mais rápida e com menos produção de cloreto de vinila.

8.3. Oxidação química *in situ* (ISCO)

Os métodos químicos vêm ganhando destaque na aplicação no setor ambiental para desinfecção e tratamento de águas e efluentes industriais, dentre outras aplicações. Para a degradação do PCE, a oxidação química *in situ* (ISCO) têm se destacado dentre os métodos químicos mais empregados, sendo conhecido como o processo que possui alto poder oxidante e atua, por meio de distintos mecanismos, promovendo a degradação de compostos orgânicos (MIAO et al., 2015). Devido a sua capacidade de atuar na redução de contaminantes dissolvidos e sorvidos, o ISCO é uma tecnologia indicada para ser aplicada na remediação de pequenas áreas, nas quais a massa de contaminantes é mais concentrada, atuando na remoção dos contaminantes presentes na zona saturada e franja capilar (USEPA, 2004).

O tipo de mecanismo e composto químico que será utilizado no processo oxidativo depende da estrutura do composto contaminante alvo, dentre os mais utilizados têm-se o ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o reagente de Fenton (H_2O_2/FE^{2+}). Em geral, o ISCO fundamenta-se na aplicação de oxidantes nos contaminantes orgânicos, que agem quebrando as ligações de carbono destes, transformando-os em compostos minerais, atuando, dessa forma, na redução da massa, mobilidade e toxicidade destes compostos (CETESB, 2021; ZHANG; SCHWARTZ, 2003).

Harte et al. (2012) analisaram a aplicação do ISCO utilizando permanganato de sódio como oxidante na remediação de uma área contaminada por PCE, localizada em New Hampshire, EUA. Segundo os autores, o permanganato de sódio foi escolhido como oxidante, devido ser um composto altamente condutor, que fornece forte sinal elétrico para o rastreamento do transporte de elementos químicos por meio de levantamentos geofísicos de série temporal, incluindo resistividade de corrente contínua e métodos de eletromagnética. Tais métodos foram utilizados pelos autores para monitoramento da eficiência do ISCO aplicado na área.

A técnica utilizada por Harte et al. (2012) envolveu uma série de injeções subsequentes de permanganato de sódio no aquífero contaminado por meio de poços de injeção instalados na área da pluma de PCE. Após a injeção inicial, os autores notaram uma dispersão do permanganato de sódio em velocidade menor do que a velocidade da água subterrânea local. Ainda, os levantamentos geofísicos identificaram um fluxo preferencial vertical e posterior acúmulo de permanganato de sódio na superfície da estrutura subjacente e/ou rocha-mãe, com propagação horizontal limitada nas partes rasas do aquífero.

Em termos de concentração, os autores relatam que a concentração de PCE diminuiu a partir dos poços de injeção seguindo um padrão semelhante ao mapeado com os levantamentos de resistividade de superfície, ou seja, nas áreas com maior injeção de permanganato de sódio (áreas com maior condutividade elétrica e, consequentemente, menor resistividade) ocorreram maiores taxas de redução de concentração de PCE, atingindo valores de redução de aproximadamente 2500 µg/L ao longo da superfície rochosa próxima a um poço em que foi injetado solução de 1,3% de permanganato de sódio.

Harte et al. (2012) relatam que devido à complexidade da remediação de áreas com a presença de PCE os dados obtidos em campo indicam que a aplicação da ISCO mostrou-se eficiente para a remediação daquela área. Além disso, Harte et al., (1012) relatam que quando associado ao monitoramento convencional, as pesquisas permitiram uma avaliação da eficácia do tratamento da ISCO no direcionamento da pluma de PCE e ajudaram a definir áreas para tratamento subsequente.

Miao et al. (2015) investigaram o desempenho da oxidação do PCE utilizando percarbonato de sódio (SPC) catalisado por Fe^{2+} , por meio de ensaios de batelada em laboratório, utilizando amostras com diferentes razões molares de $\text{Fe}^{2+}/\text{SPC}/\text{PCE}$ (1/1/1, 2/2/1, 4/4/1, 6/6/1 e 8/8/1). Segundo os autores, os resultados experimentais indicaram que a remoção do PCE é diretamente influenciada pela razão molar de $\text{Fe}^{2+}/\text{SPC}/\text{PCE}$ e pelo pH inicial da solução. Sendo que nos ensaios conduzidos, o PCE pôde ser completamente oxidado em 5 min

a 20°C quando em solução com pH próximo a neutralidade, em uma razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{SPC/PCE}$ de 8/8/1.

Miao et al. (2015) afirmam que os dados obtidos indicam que o processo de ISCO com percarbonato de sódio catalisado por Fe^{2+} apresenta eficácia para a degradação do PCE, atingindo taxas de remoção maiores que 98%. Além disso, os autores fizeram investigações usando compostos captadores de radicais hidroxila e radicais livres, as quais elucidaram que o PCE foi degradado principalmente pela oxidação do radical hidroxila. Em conclusão, Miao et al. (2015) afirmam que o processo de ISCO utilizando percarbonato de sódio catalisado por Fe^{2+} é uma técnica altamente promissora para a remediação de águas subterrâneas contaminadas por PCE, mas constituintes mais complexos nas águas subterrâneas devem ser cuidadosamente considerados para a sua aplicação prática.

Miao (2015) correlaciona que as desvantagens desta técnica estão ligadas a solos com elevado teor de matéria orgânica, valores de pH acima de 8, alta quantidade de carbonatos e elevados teores de dureza nas águas subterrâneas, como também, à dificuldade de acessar contaminações em grandes profundidades, elevado teor de finos no solo e a heterogeneidade das formações constituintes do subsolo. Além disso, vale destacar a inespecificidade dos compostos químicos utilizados nesta técnica, o que compromete a eficiência de degradação do composto alvo, além de possuírem ação antimicrobiana, inibindo o processo de biodegradação na área aplicada. Por outro lado, dentre as diversas vantagens de utilização do ISCO, vale destacar que esta técnica não produz resíduos que precisam de posterior disposição, facilitando sua ampla utilização. Além disso, os métodos químicos podem servir para a formação de compostos mais facilmente biodegradáveis, podendo ser utilizado na etapa preliminar para a biorremediação (ITC, 2001).

8.4. *Air-stripping*

O *air-stripping* consiste em um processo de tratamento pelo qual se força a passagem de ar nas águas subterrâneas afetadas pela presença de compostos contaminantes voláteis. Esta técnica baseia-se em forçar um fluxo de ar na área contaminada, permitindo que os contaminantes presentes na forma de vapor ou líquido no subsolo possam movimentar-se, transformando-se para o estado de vapor (KUTZER et al., 1995).

Em geral, este método de remediação é utilizado para extrair compostos voláteis e semi-voláteis que se encontram na zona saturada do solo, como o PCE. Além da injeção de ar promover a remoção de contaminantes, esta é responsável também por estimular a

biodegradação aeróbica de determinados compostos, devido incrementar a quantidade de oxigênio dissolvido nas águas do aquífero (ABDULLAHI et al., 2014).

Entretanto, de acordo com Li et al. (2012) alguns aspectos devem ser considerados ao utilizar esta técnica, como por exemplo, a injeção de ar abaixo do nível d'água pode causar uma elevação da superfície da água subterrânea, fazendo com que o contaminante migre para fora da área de tratamento, ou seja, a espessura saturada e a profundidade do lençol freático devem ser os fatores controladores da injeção de ar.

Dentre as vantagens deste método, o *air-stripping* ocorre totalmente *in-situ*, ou seja, a técnica é aplicada na própria área contaminada, não havendo necessidade de transportar material contaminado para outra área e, consequentemente, diminui a possibilidade de causar uma contaminação secundária (ABDULLAHI et al., 2014). Após a injeção de ar, os contaminantes podem ser captados na região imediatamente acima, na zona insaturada do solo, através da utilização de um sistema de extração de vapores (SVE) conjugado ao *air-stripping*.

Kaback et al. (1990) implantaram um sistema de *air-stripping* usando poços horizontais para a remoção de PCE no Savannah River Site (SRS) localizado na Carolina do Sul (EUA). O sistema instalado na área operou durante 20 semanas e atuava na remoção de contaminantes tanto na zona insaturada quanto na zona saturada. Os autores relataram que durante esse período foram observadas reduções significativas de concentração nos poços de monitoramento da área, que apresentavam valores de concentração inicial da ordem de 500 ppm e, após o funcionamento do *air-stripping* na área, passaram a apresentar concentrações de 300 a 200 ppm.

Kaback et al. (1990) relatam ainda, que a remoção de massa contaminante foi maior nos primeiros dias após a instalação da técnica, e que após um certo período essa remoção apresentou estabilidade. Os autores correlacionam isto ao fato de que inicialmente a massa contaminante a ser removida está livre no meio e em maior quantidade, o que faz com que seja removida com mais facilidade, porém, no decorrer da aplicação da técnica, a massa contaminante que tende a permanecer no local é aquela de mais difícil acesso e, portanto, mais complexa de ser removida, diminuindo as taxas de remoção ao decorrer da remediação. De toda forma, Kaback et al. (1990) afirmam que a aplicação do *air-stripping* no Savannah River Site (SRS) apresentou resultados positivos para a remediação da área, e que a continuação da aplicação da técnica no local será efetiva para alcançar os valores de concentração de VOC (dentre eles o PCE) permitidos pela regulamentação americana.

Lee e Lee (2005) avaliaram a eficiência de um sistema de *air-stripping* associado a um reator fotoquímico por meio de ensaios laboratoriais em escala piloto para a remediação de água

subterrânea contaminada com PCE e TCE. Nos ensaios conduzidos, o *air-stripping* foi utilizado para transferir o PCE da fase aquosa para a fase de vapor, enquanto o reator fotoquímico era responsável pela destruição dos contaminantes.

Os autores verificaram que as concentrações iniciais de PCE reduziram em aproximadamente 100 ppm em solução aquosa e 1000 ppm de PCE a menos na fase de vapor ao longo da aplicação do *air stripping*. Essas concentrações de contaminantes foram então transferidas para o reator fotoquímico, o qual utilizou lâmpadas ultravioleta de mercúrio como fonte de energia para iniciar a reação de destruição dentro do reator.

Assim como as altas taxas de remoção obtidas no sistema de *air stripping*, Lee e Lee (2005) afirmam que a maior parte da massa de contaminantes transferida para o reator foi destruída, obtendo resultados positivos de remoção de contaminantes nos ensaios realizados. Os autores concluem neste estudo que a associação de um reator fotoquímico a um sistema de *air-stripping*, como parte de um esquema geral de remediação de águas subterrâneas contaminadas com PCE é eficiente tanto para a remoção quanto para a destruição do contaminante, portanto, é uma técnica promissora para a remediação de sítios contaminados, principalmente com PCE, devido à complexidade e toxicidade deste composto.

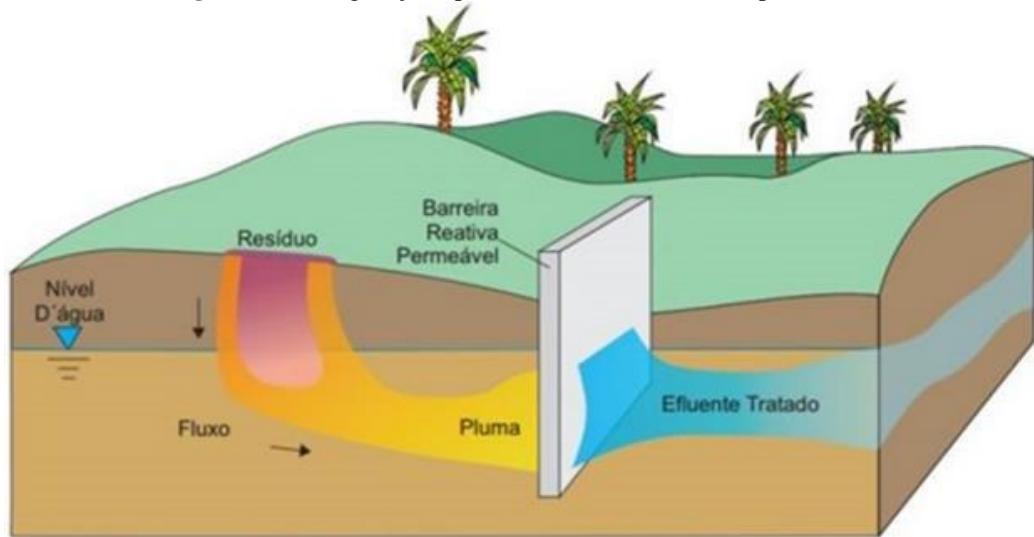
8.5. Barreira Reativa Permeável

A Barreira Reativa Permeável (BRP) consiste em uma técnica que foi desenvolvida no Canadá na década de 90, e desde então, vem ganhando espaço em diversos países como EUA, Alemanha e Canadá, devido ser uma tecnologia que apresenta boa eficiência na remediação de águas subterrâneas contaminadas, associada a baixo custo, facilidade operacional e desenvolvida *in-situ* (POWELL et al., 1998; ROCHA; ZUQUETTE, 2020).

O princípio dessa tecnologia baseia-se na introdução de um material reativo no subsolo, interceptando uma pluma contaminada, de forma que o fluxo da pluma através dos poros deste material, proporcione contato entre os contaminantes e o meio reativo, atenuando a concentração dos contaminantes na pluma. Por esta razão, as BRPs são projetadas para serem mais permeáveis do que os materiais ao redor do aquífero, de modo que o fluxo pela barreira não sofra interceptações, fluindo facilmente sem alterar significativamente a hidrologia das águas subterrâneas, e que os contaminantes presentes na pluma possam entrar em contato com as partículas sólidas do material reativo para que sejam removidos e/ou reduzidos até níveis

aceitáveis (THIRUVENKATACHARI et al., 2008). O esquema típico de uma BRP é apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Configuração típica de uma barreira reativa permeável.



Estas barreiras podem funcionar por diversos processos, sendo as mais comuns as de sorção e precipitação. A reação predominante é determinada pelo tipo de material reativo que está sendo utilizado como núcleo, como também pelas características do meio no qual a barreira será introduzida, e ainda pelo tipo e características dos compostos contaminantes (LIU et al., 2019). A interação entre todos esses fatores e o material reativo da barreira irá induzir a ocorrência de processos físicos, químicos e/ou biológicos, atuando na remediação da área contaminada.

Dessa forma, um dos aspectos fundamentais para o correto funcionamento de uma BRP é a determinação do material que será utilizado como meio reator. De acordo com Gavaskar (1999) é necessário que este apresente algumas propriedades, tais como, permeabilidade suficiente para funcionar como um sistema permeável, estabilidade química e física, não formar subprodutos mais tóxicos que o composto que está sendo remediado, dentre outras características que devem ser consideradas ao determinar qual o tipo de material que será utilizado na BRP.

Dentre os materiais reativos comumente utilizados, têm-se o ferro zero valência, zeólitas, carvão ativado, lateritas, etc. (ČERNÍK, 2019). Em sua grande maioria, estes materiais desempenham reações de sorção com os contaminantes presentes no meio, ou seja, eles sorvem os contaminantes que estão presentes na pluma, aderindo-os às partículas sólidas (OBIRI-NYARKO et al., 2014).

Outro aspecto relevante das BRPs é que à medida que o sistema está sendo utilizado, o material reativo que realiza o processo de sorção vai diminuindo sua capacidade sortiva, alcançando um estágio em que não mais consegue exercer a sua função de sorvente. Nesse caso, realiza-se a troca do material, e após isso é esperado que o sistema retome sua capacidade inicial quanto a remoção dos compostos contaminantes (THAKUR et al., 2020).

Na prática, é realizada uma escavação no terreno até a profundidade desejada, preenchendo-a com o material reativo (ou a combinação de dois ou mais materiais), até a profundidade do nível da pluma contaminada, de maneira que esta seja interceptada pela barreira, fazendo com que as partículas sólidas do material tenham contato com a pluma contaminante (FAISAL et al., 2018).

Di Nardo et al. (2010) investigaram a remediação de um aquífero contaminado com tetracloroetileno (PCE) próximo a um aterro de resíduos sólidos, na área metropolitana de Nápoles (Itália), por uma barreira reativa permeável de carvão ativado. Os autores utilizaram um modelo numérico para descrever o transporte de poluentes na água subterrânea e a sorção de poluentes na barreira.

Anteriormente a instalação da barreira, Di Nardo et al. (2010) quantificaram valores de concentração de PCE na área de cerca de 20 vezes maior do que o permitido pelas regulamentações locais. Os autores verificaram que a técnica de barreira foi efetiva na remoção dos compostos contaminantes presentes na área, uma vez que os dados de monitoramento obtidos mostraram que a concentração de PCE após a BRP foi sempre inferior aos limites previstos na legislação italiana, atingindo, portanto, os objetivos do processo de remediação estabelecidos para a área. Ainda, os autores estimaram por meio do modelo numérico qual o cenário ao longo de 60 anos com a barreira em operação no local. Di Nardo et al. (2010) concluíram que a barreira seria eficaz para a remoção do PCE ao longo de todo esse tempo, reduzindo as concentrações a níveis aceitáveis e, ainda, agindo não somente como barreira de sorção, mas também como uma barreira hidráulica, visto que a sua operação reduz a migração dos contaminantes no aquífero.

Ávila (2012) usou carvão ativado para a remediação de PCE e tricloroeteno (TCE), em uma área de uma antiga indústria de produtos químicos localizada na Região Metropolitana da cidade de Curitiba. Os resultados obtidos pelo autor, por meio da comparação entre as concentrações de contaminantes determinadas nas diferentes campanhas de monitoramento, apresentaram percentuais de remoção de 51%, 63% e até 97% no PM-01, com valores de concentração reduzindo de 13.446 µg/L para 291 µg/L de PCE.

Por outro lado, o comportamento do TCE foi distinto, uma vez que foi observado um pequeno acréscimo na sua concentração. Ávila (2012) afirma que este aumento na concentração de TCE pode ser explicado por este ser um dos compostos formados da degradação do PCE, assim, a redução do PCE pode resultar em aumento da concentração do TCE, caso tenha ocorrido apenas a degradação parcial do composto primário. Além disso, o PCE possui maior capacidade sortiva entre os compostos clorados, o que explica sua maior degradação.

9. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DAS METODOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

Técnicas de remediação aplicadas em áreas contaminadas com PCE foram analisadas neste estudo, sendo elas: a atenuação natural monitorada (ANM), biorremediação, oxidação química *in situ* (ISCO), *air-stripping* e barreira reativa permeável (BRP). A determinação da técnica que será aplicada em determinada área é dependente de diversos fatores acerca das características do sítio contaminado, dos compostos contaminantes presentes na área e das especificidades da metodologia. A Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens das técnicas discutidas, as quais devem ser consideradas nesta escolha. Além disso, os objetivos da remediação, o grau de atenuação desejado e o nível aceitável dos compostos contaminantes devem servir de parâmetro para medir a eficiência alcançada com a metodologia utilizada.

A atenuação natural monitorada e a biorremediação, por serem técnicas mais simples e de menor custo, são muito utilizadas para a remediação de áreas com PCE, entretanto, seu uso está relacionado a longos processos de remediação, os quais podem ser inviáveis em alguns casos. Outro fator que deve ser considerado é que a aplicação destas técnicas pode resultar na degradação parcial do PCE, formando compostos-filhos mais tóxicos e móveis, que o próprio composto-pai. Assim, caso a contaminação seja em áreas nas quais o receptor possa ser afetado pela migração dos contaminantes, o uso destas técnicas deve ser avaliado. De toda forma, em áreas que o nível de contaminação não seja tão elevado e que a ocorrência dos processos naturais de atenuação seja eficaz, a utilização da ANM e da biorremediação deve ser considerada, visto que são de fácil aplicação e não necessitam de grandes intervenções no meio.

Outra técnica bastante aplicada para a remediação de áreas com PCE é a oxidação química *in situ* (ISCO), que consiste em uma metodologia que possui alto poder oxidante e atua eficientemente na degradação da massa de PCE. A extensa gama de oxidantes que pode ser empregada na ISCO agrupa vantagens em sua utilização, pois podem promover a degradação de uma diversidade de contaminantes. Aliados a estes aspectos, a ISCO promove a remoção de significante quantidade de contaminantes em curto tempo de operação.

Devido as características de volatilidade do PCE, técnicas que atuam na remoção de contaminantes na fase vapor também são empregadas na remediação de áreas contaminadas com este composto, como é o caso do *air-stripping*. Esta técnica apresenta aspectos bastante interessantes já que pode atuar concomitantemente nas zonas saturadas e insaturadas do solo, podendo promover a remoção do contaminante nas diferentes fases. Em campo, a aplicação desta técnica ocorre, em geral, conjugada a um sistema de extração de vapores (SVE), para captação dos contaminantes removidos da área.

Além de promover a remoção de contaminantes com a injeção de ar, o *air-stripping* também estimula a biodegradação aeróbica na área, devido incrementar a quantidade de oxigênio dissolvido nas águas do aquífero. Entretanto, o uso do *air-stripping* é limitada a contaminações em pequenas profundidades, visto que injeção de ar abaixo do nível d'água pode elevar a superfície da água subterrânea, fazendo com que o contaminante migre para fora da área de tratamento, podendo gerar contaminação secundária.

A barreira reativa permeável é uma técnica que vem ganhando destaque devido ser capaz de atuar na remoção de diversos tipos de contaminantes por meio de um processo que ocorre totalmente *in situ* e sem necessidade de energia externa. Um dos aspectos fundamentais para a eficiência desta técnica é o material reativo que será utilizado. Este deve ser capaz de promover as reações necessárias para a redução do contaminante aos níveis aceitáveis.

Nas áreas contaminadas com PCE, a BRP com carvão ativado vem sendo bastante explorada e apresenta bons resultados de remoção de contaminante em áreas com elevado grau de contaminação inicial. Entretanto, o uso de BRP possui alguns fatores limitantes, como a profundidade da contaminação (que em geral é limitada a 20 metros) e a vida útil do material reativo (pode ser necessário a troca do material caso o período de operação da barreira seja superior a vida útil do meio reativo).

Visto que cada técnica apresenta suas vantagens e limitações, e considerando que a escolha da tecnologia a ser utilizada deve considerar tanto os aspectos da área quanto do contaminante, a aplicação de técnicas combinadas parece ser uma alternativa promissora para a remediação de áreas contaminadas com PCE, dada a complexidade deste composto. Assim, combinar técnicas que atuem especificamente sobre determinada fase deste composto, ou ainda, atuem concomitantemente nas diversas fases do PCE, pode levar a um grau satisfatório de remediação em um prazo de tempo que atenda a necessidade da área, trazendo maior eficácia ao processo de remediação.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens das técnicas de remediação discutidas na pesquisa.

Técnica	Vantagens	Desvantagens
ANM	<ul style="list-style-type: none"> • Não necessita de intervenção; • Baseia-se na ocorrência de processos naturais; • Baixo custo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Duração do processo pode ser muito longa; • Pode produzir compostos-filhos de alta toxicidade; • Necessita ser monitorada.
Biorremediação	<ul style="list-style-type: none"> • Fácil “instalação” do sistema na área; • Baixo custo; • Pode empregar uma grande gama de microorganismos; • Não há geração de resíduos na área. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de duração pode ser longo e inviável; • Pode produzir compostos-filhos de alta toxicidade.
ISCO	<ul style="list-style-type: none"> • Extensa gama de oxidantes pode ser utilizada; • Atua na franja capilar e zona saturada; • Curto tempo de operação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pode inibir o crescimento microbiano na área; • Causa alteração no pH e teor de matéria orgânica; • Custo é dependente do oxidante.
<i>Air-stripping</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Atua nas zonas saturada e insaturada; • Estimula a biodegradação aeróbica; • Curto tempo de operação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificuldade em atingir grandes profundidades; • Uso limitado em solos pouco permeáveis; • Fluxo de ar pode ser não uniforme.
BRP	<ul style="list-style-type: none"> • Método passivo e <i>in situ</i>; • Pode ser aplicada a uma extensa gama de contaminantes; • Baixo custo quando comparada a outras tecnologias. 	<ul style="list-style-type: none"> • Material reativo diminui a capacidade de sorção ao longo do processo; • Limitada a profundidades menores que 20 metros; • Atua somente na zona saturada.

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo é apresentado uma visão geral, advinda de trabalhos científicos, sobre áreas contaminadas com tetracloroeteno (PCE), um composto clorado amplamente utilizado na indústria como solvente e desengraxante. Nesta pesquisa foram discutidas as técnicas de atenuação natural monitorada (ANM), biorremediação, oxidação química *in situ* (ISCO), *air-stripping* e barreira reativa permeável (BRP). Por meio de levantamento bibliográfico foram reunidas informações sobre essas técnicas e feita uma análise sobre a viabilidade de uso, como também dos resultados obtidos em estudos de caso da aplicação de cada uma delas. Devido à complexidade do PCE, o uso associado de diferentes técnicas deve ser considerado e parece ser uma maneira promissora de atingir resultados positivos no processo de remediação. Destaca-se a carência de estudos realizados por um período maior, a fim de retratar a eficiência das técnicas de remediação no longo prazo. Dessa forma, ressalta-se a necessidade de futuras pesquisas considerando uma escala maior de tempo, já que o período de aplicação da técnica e monitoramento são determinantes para atingir os resultados desejados na remediação.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAHI, M. E. et al. Application of a packed column air stripper in the removal of volatile organic compounds from wastewater. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 30, n. 5, p. 431-451, 2014.
- ÅKESSON, S. et al. Characterizing natural degradation of tetrachloroethene (PCE) using a multidisciplinary approach. **Ambio**, v. 50, n. 5, p. 1074-1088, 2021.
- ALEXANDER, M. et al. NAPLs and compounds with low water solubility. **Biodegradation and bioremediation**, p. 131-148, 1994.
- AL-HASHIMI, O. et al. A Comprehensive Review for Groundwater Contamination and Remediation: Occurrence, Migration and Adsorption Modelling. **Molecules**, v. 26, n. 19, p. 5913, 2021.
- ARAÚJO-MOURA, A. A. C.; CAFFARO, R. A. F. Panorama do gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil após a resolução CONAMA 420/09. **Águas Subterrâneas**, v. 29, n. 2, p. 202-2012, 2015.
- ARMAS, R. D. de. Caracterização da comunidade bacteriana em água subterrânea contaminada com tetracloroeteno. Dissertação (Mestrado). 87p. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, São Paulo, 2007.
- BHATT, P. et al. A Review: biodegradation of chlorinated compounds. **Environmental Science and Technology**. Philadelphia, v. 37, p. 165-198, 2007.
- BORTONE, I. et al. Groundwater protection by permeable adsorbing barriers at solid waste landfills. **Landfills: waste management, regional practices and environmental impact**. Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, ISBN, p. 978-1, 2012.
- BRADL, H.; XENIDIS, A. Remediation techniques. In: **Interface science and technology**. Elsevier, p. 165-261, 2005.
- BRASIL. **Lei nº 6.938 de 1981**: Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente. 1981.
- CAVALLERI, A. Perchloroethylene exposure can induce color vision loss. **Neuroscience Letters**, Amsterdam, v. 179, p. 162-166, 1994.
- ČERNÍK, M. et al. Electric-field enhanced reactivity and migration of iron nanoparticles with implications for groundwater treatment technologies: Proof of concept. **Water research**, v. 154, p. 361-369, 2019.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Governo do Estado de São Paulo, 3 ed., 2021.
- _____. Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo 2020. Governo do Estado de São Paulo, 12 p., 2020.
- CHANG, C. et al. Simulation of combined anaerobic/aerobic bioremediation of tetrachloroethylene in groundwater by a column system. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 117, p. 150-157, 2017.

DI NARDO, Armando et al. Permeable reactive barrier for groundwater PCE remediation: the case study of a solid waste landfill pollution. In: **Computer aided chemical engineering**. Elsevier, p. 1015-1020, 2010.

DOBARADARAN, S. et al. Transformation efficiency and formation of transformation products during photochemical degradation of TCE and PCE at micromolar concentrations. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2014.

DOHERTY, R. E. A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1, 1, 1-trichloroethane in the United States: part 1—historical background; carbon tetrachloride and tetrachloroethylene. **Environmental forensics**, v. 1, n. 2, p. 69-81, 2000.

FAISAL, A. A. H.; SULAYMON, A. H.; KHALIEFA, Q. M. A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 5, p. 1123-1138, 2018.

FIELD, J. A.; SIERRA-ALVAREZ, R. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. **Environmental Pollution**, v. 155, n. 1, p. 1-12, 2008.

FREEDMAN, D. L.; GOSSETT, J. M. Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 55, n. 9, p. 2144-2151, 1989.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GAVASKAR, A. R. Design and construction techniques for permeable reactive barriers. **Journal of hazardous materials**, v. 68, n. 1-2, p. 41-71, 1999.

GULERIA, A.; CHAKMA, S. Fate and contaminant transport model-driven probabilistic human health risk assessment of DNAPL-contaminated site. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 12, p. 14358-14371, 2021.

HARTE, P. T. et al. Time series geophysical monitoring of permanganate injections and in situ chemical oxidation of PCE, OU1 area, Savage Superfund Site, Milford, NH, USA. **Journal of contaminant hydrology**, v. 132, p. 58-74, 2012.

HLIHOR, R. M. et al. Bioremediation: an overview on current practices, advances, and new perspectives in environmental pollution treatment. **BioMed research international**, v. 2017, 2017.

IBBINI, J. et al. Laboratory and field scale bioremediation of tetrachloroethene (PCE) contaminated groundwater. **JJMIE**, v. 4, n. 1, 2010.

ITRC – Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group. Technical and regulatory guidance for In Situ Chemical Oxidation of contaminated soil and groundwater. 1 ed., 25 p., 2001.

KABACK, D. S. et al. **Ground water and soil remediation: In situ air stripping using horizontal wells**. Westinghouse Savannah River Co., Aiken, SC (United States), 1990.

KAWABE, Y.; KOMAI, T. A case study of natural attenuation of chlorinated solvents under unstable groundwater conditions in Takahata, Japan. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 102, n. 2, p. 280-286, 2019.

KHALID, S. et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 182, p. 247-268, 2017.

KOVACS, D. C.; FISCHHOFF, B.; SMALL, M. J. Perceptions of PCE use by dry cleaners and dry cleaning customers. **Journal of Risk Research**, v. 4, n. 4, p. 353-375, 2001.

KRAM, M. L. et al. DNAPL characterization methods and approaches, Part 1: Performance comparisons. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 21, n. 4, p. 109-123, 2001.

KUEPER, B.H. et al. Textbook: Chlorinated Solvent Source Zone Remediation. Springer Science. Business Media, LLC, New York, NY, USA, 2014.

KUTZER, S. et al. Air stripping—a method for treatment of wastewater. **Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 149-155, 1995.

LEE, K. Y.; LEE, J. Photochemical destruction of tetrachloroethylene and trichloroethylene from the exhaust of an air stripper. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, n. 10, p. 1441-1446, 2005.

LI, B. et al. Effectiveness of air stripping, advanced oxidation, and activated carbon adsorption-coupled process in treating chlorinated solvent-contaminated groundwater. **Journal of Environmental Engineering**, v. 138, n. 9, p. 903-914, 2012.

LIN, K. S. et al. Degradation of TCE, PCE, and 1, 2-DCE DNAPLs in contaminated groundwater using polyethylenimine-modified zero-valent iron nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 456-466, 2018.

LITCHFIELD, C. Thirty years and counting: biorremediation in its prime?. **BioScience**, n. 5, vol. 3., pp. 273-279, 2005.

LIU, C. et al. Evaluating a novel permeable reactive bio-barrier to remediate PAH-contaminated groundwater. **Journal of hazardous materials**, v. 368, p. 444-451, 2019.

MCCULLOCH, A.; MIDGLEY, P. M. The production and global distribution of emissions of trichloroethene, tetrachloroethene and dichloromethane over the period 1988–1992. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 4, p. 601-608, 1996.

MIAO, Z. et al. Perchloroethylene (PCE) oxidation by percarbonate in Fe²⁺-catalyzed aqueous solution: PCE performance and its removal mechanism. **Chemosphere**, v. 119, p. 1120-1125, 2015.

MINSLEY, B. J.; SOGADE, J.; MORGAN, F. Three-dimensional self-potential inversion for subsurface DNAPL contaminant detection at the Savannah River Site, South Carolina. **Water Resources Research**, v. 43, n. 4, 2007.

MOHAMMADI, S. et al. Biodegradation of Tetrachloroethene in Batch Experiment and PHREEQC Model; Kinetic Study. **Journal Applied Biotechnology Rep**, v. 8, n. 3, p. 293-302, 2021.

MORAES, S. L. Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas. IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, BNDES, São Paulo, 399 p., 2014.

NIJENHUIS, I. et al. Assessment of the natural attenuation of chlorinated ethenes in an anaerobic contaminated aquifer in the Bitterfeld/Wolfen area using stable isotope techniques, microcosm studies and molecular biomarkers. **Chemosphere**, v. 67, n. 2, p. 300-311, 2007.

NSIR, K. et al. Pore scale modelling of DNAPL migration in a water-saturated porous medium. **Journal of contaminant hydrology**, v. 215, p. 39-50, 2018.

OBIRI-NYARKO, F.; GRAJALES-MESA, S. J.; MALINA, G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. **Chemosphere**, v. 111, p. 243-259, 2014.

PANKOW, J. F.; CHERRY, J. A. Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater: Waterloo Press, Portland, 522p., 1996.

PATIL, S. S. et al. Site-specific pre-evaluation of bioremediation technologies for chloroethene degradation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 7, p. 1869-1880, 2014.

POETER, E. et al. Groundwater in our water cycle – getting to know Earth's most important fresh water source. Guelph, Ontario, Canada, 136 p., 2020.

POWELL, R. M. et al. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. **US EPA**, v. 600, 1998.

ROCHA, L. C. C.; ZUQUETTE, L. V. Evaluation of zeolite as a potential reactive medium in a permeable reactive barrier (PRB): batch and column studies. **Geosciences**, v. 10, n. 2, p. 59, 2020.

SANTO, L. S. E. Caracterização de área contaminada com organoclorado. Monografia (Graduação de Engenharia Ambiental).78 p. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2019.

SATO, C. et al. Photosonolysis of TCA, TCE, and PCE in flow-through reactor system. **Journal of environmental engineering**, v. 127, n. 7, p. 620-629, 2001.

SAVI, C. et al. Atenuação natural monitorada de hidrocarbonos totais do petróleo (TPH) em águas subterrâneas, estudo de caso. **Águas Subterrâneas**, 2009.

SCIULLI, B. E. **Remediação do composto tetracloroeteno em subsuperfície através do processo de oxidação química in situ (ISCO)**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2008.

SEOL, Y.; ZHANG, H.; SCHWARTZ, F. W. A review of in situ chemical oxidation and heterogeneity. **Environmental & Engineering Geoscience**, v. 9, n. 1, p. 37-49, 2003.

SETHI, R.; DI MOLFETTA, A. Groundwater Contaminants. **Groundwater Engineering**. Springer, Cham, 2019. p. 169-192.

SHACKELFORD, C. D. Contaminant transport. In: **Geotechnical practice for waste disposal**. Springer, Boston, MA, p. 33-65, 1993.

SHAH, J. J.; SHING, H. S. Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air – a national COVs data base. **Environmental Science and Technology**. Philadelphia, v. 22, p. 1381-1388, 1988.

THAKUR, A. K. et al. A review on design, material selection, mechanism, and modelling of permeable reactive barrier for community-scale groundwater treatment. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100917, 2020.

THIRUVENKATACHARI, R.; VIGNESWARAN, S.; NAIDU, R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 145-156, 2008.

TSAI, T. T.; KAO, C. M.; HONG, A. Treatment of tetrachloroethylene-contaminated groundwater by surfactant-enhanced persulfate/BOF slag oxidation—A laboratory feasibility study. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1-3, p. 571-576, 2009.

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Discussion paper —cleanup goals appropriate for DNAPL source zones. U.S.EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C. 16 pp. 2004.

VIETH, A. et al. In-situ biodegradation of tetrachloroethene and trichloroethene in contaminated aquifers monitored by stable isotope fractionation. **Isotopes in environmental and health studies**, v. 39, n. 2, p. 113-124, 2003.

WEATHERILL, J. J. et al. Natural attenuation of chlorinated ethenes in hyporheic zones: a review of key biogeochemical processes and in-situ transformation potential. **Water research**, v. 128, p. 362-382, 2018.

XU, G. et al. Tetrachloroethene primes reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in a river sediment microcosm. **Water research**, v. 152, p. 87-95, 2019.

YANG, Y.; MCCARTY, P. L. Biologically enhanced dissolution of tetrachloroethene DNAPL. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 14, p. 2979-2984, 2000.

YOUNG, D. F.; BALL, W. P. A priori simulation of tetrachloroethene transport through aquifer material using an intraparticle diffusion model. **Environmental progress**, v. 13, n. 1, p. 9-20, 1994.