

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

CIRENE DE ANDRADE PRATA DA SILVA

Estudo de eficiência das tecnologias de remediação de organoclorados sob o aspecto
socioeconômico do empreendedor – Estudo de caso

São Paulo
2022

Estudo de eficiência das tecnologias de remediação de organoclorados sob o aspecto
socioeconômico do empreendedor – Estudo de caso

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: MSc. Lélia Cristina da Rocha
Soares

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

Silva, Cirene de Andrade Prata da
Estudo de eficiência das tecnologias de remediação de organoclorados

sob o aspecto socioeconômico do empreendedor - Estudo de caso / C. A. P.

Silva -- São Paulo, 2022.

66 p.

Monografia (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 de solo 2. Técnicas de remediação 3. Organoclorados
4. Impacto socioeconômico 5. Estudo de caso I. Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiro, gratidão a Deus sempre, gratidão pela paciência e apoio da minha família e, meu muito obrigada a minha orientadora por acreditar no potencial deste trabalho.

RESUMO

Silva, Cirene de Andrade Prata da. Estudo de eficiência das tecnologias de remediação de organoclorados com olhar socioeconômico – Estudo de caso. 2022. 66 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 potencial de contaminação por organoclorados já era conhecido pelo mundo desde a década de 50, mas com o avanço tecnológico das industriais, seu uso se tornou mais pronunciado através das áreas da metalurgia, cosméticos, farmacêuticos e químicos. Neste último seguimento, muitos dos organoclorados são produzidos para atender as empresas com atividades de manutenção, lavagem de equipamentos e limpeza de resíduos. E com o uso destes organoclorados, com pouco controle sobre as atividades e gestão ambiental do negócio, observou-se um crescente aparecimento de áreas contaminadas por eles. Atualmente, observa-se alguns impactos nestes empreendimentos ou pela falta de conhecimento técnico, ou, pela falta de recursos ou estratégias para prover pelo gerenciamento. Portanto, este trabalho teve como objetivo estudar a eficiência das técnicas de remediação aplicadas aos organoclorados, através do estudo de um caso em uma área localizada na cidade de São Paulo (SP), além de avaliar o impacto socioeconômico por parte do empreendedor. O local encontra-se sob o processo de gerenciamento de áreas contaminadas há 12 anos, mesmo com a implementação de técnicas de remediação. Os resultados evidenciaram que as técnicas implementadas não reduziram totalmente as concentrações das SQIs. Os custos com a investigação e principalmente com remediação foram altos por um processo de remediação muito longo. Além disso, com este processo gerenciamento e áreas contaminadas em um período longo, ficou difícil de propiciar um outro uso ao local, seja por venda para o setor imobiliário, locação para parceiros ou até repasse do patrimônio para um órgão público. Logo, os aspectos socioeconômicos intrínsecos a este site começam a atrapalhar as estratégias do negócio de uso e ocupação para usufruto da sociedade.

Palavras Chaves: Contaminação do solo, Técnicas de remediação, Organoclorados, Aspecto socioeconômico, Estudo de caso real.

ABSTRACT

Silva, Cirene de Andrade Prata da. Efficiency study of organochlorine remediation technologies with a socioeconomic perspective – Case study. 2022. 66 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 potential for contamination by organochlorines was already known to the world since the 50's, but with the technological advance of industrial, its use became more pronounced in the areas of metallurgy, cosmetics, pharmaceuticals and chemicals. In this last industry, many of the organochlorines are produced to use in companies with maintenance, equipment washing and waste cleaning activities. And with the use of these organochlorines, with little control over the activities and environmental management of the business, there was a growing appearance of areas contaminated by them. Currently, there are some impacts on these projects either due to the lack of technical knowledge, or due to the lack of resources or strategies to provide for the management. Therefore, this work aimed to study the efficiency of remediation techniques applied to organochlorines, through the study of a case in an area located in the city of São Paulo (SP), in addition to evaluating the socioeconomic impact on the part of the industries. The site has been under the process of managing contaminated areas for 12 years, even with the implementation of remediation techniques. The results showed that the implemented techniques did not totally reduce the concentrations of SQIs. Investigation and especially remediation costs were high due to a very long remediation process. In addition, with this management process and contaminated areas over a long period, it was difficult to provide another use for the place, whether for sale to the real estate sector, lease to partners or even transfer the assets to a public agency. Therefore, the socioeconomic aspects intrinsic to this site begin to interfere with the business strategies of use and occupation for the enjoyment of society.

Keywords: Soil contamination, Remediation techniques, Organochlorine, Socioeconomic aspect, Case study.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de degradação natural do Tetracloroetileno, um dos organoclorados mais encontrados em áreas contaminadas.....	12
Figura 2 – Modelo de comportamento de DNAPL em meios porosos	17
Figura 3 – Representação do DNAPL em escala de poros: (a) Zona não saturada; (b) Zona saturada.....	18
Figura 4 - Apresenta aplicabilidade da técnica de extração de vapor de solo.....	27
Figura 5 - Tendências relativas de reações microbianas oxidativas versus redutivas em função da cloração.....	29
Figura 6 - Gráfico do comportamento da pressão de vapor (a) e constante da lei de Henry (b) dos compostos: PCE, TCE e água	30
Figura 7 - Gráfico de pressão de vapor x temperatura do tratamento térmico do meio.....	31
Figura 8 – Mapa de localização da área do caso real	38
Figura 9 – Mapa Potenciométrico da área em estudo.....	39
Figura 10 - Pluma de contaminação do tetracloroeteno em água subterrânea e a apresentação de uma seção hidrogeológica A-A'.....	41
Figura 11 - Pluma de contaminação do tricloroeteno em água subterrânea.....	42
Figura 12 - Pluma de contaminação do dicloroeteno em água subterrânea.	43
Figura 13 - Pluma de contaminação do cloreto de vinila em água subterrânea.	44
Figura 14 - Gráficos da evolução na redução das concentrações de PCE, TCE e Cis-1,2-DCE por dia, frente ao tipo e quantidade de oxidante utilizado (Persulfato de Sódio e Permanganato de Potássio).....	47
Figura 15 – Concentração de PCE, TCE e DCE após a injeção de KMnO ₄ , no período de 12 meses.	49
Figura 16 - –Massa de organoclorados removidos pelo sistema da barreira hidráulica em fase aquosa contaminada.....	50
Figura 17 – Gráfico de concentração de tetracloroeteno (PCE) no tempo.....	52
Figura 18 – Gráfico de concentração de Tricloroeteno (TCE) no tempo.....	52
Figura 19 – Gráfico de concentração de Cis-1,2-dicloroeteno no tempo.....	53
Figura 20 – Gráfico de concentração de PCE, TCE e Cis-1,2-dicloroeteno observados no poço PMN-08B ao longo do tempo.....	54

Figura 21 – Gráfico de tempo e custo de execução de todo o gerenciamento da área durante um período de 12 anos.....	57
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - As propriedades físico-químicas mais importantes para remediação de solventes clorados ⁽¹¹⁾	16
Tabela 2 – Relação do percentual da aplicação de técnicas de remediação, conforme os planos de intervenção do programa <i>Superfund</i>	20
Tabela 3 – Tabela de reatividade dos oxidantes e os contaminantes mais comumente encontrados	25
Tabela 4- Estimativa de consumo de energia por tipo de tecnologia de remediação empregada	34
Tabela 5 – Estimativa de emissão de CO ₂ por tipo de remediação empregada.....	34
Tabela 6 – Indicadores Ambientais de Sustentabilidade aplicados à remediação sustentável de áreas contaminadas e seus potenciais benefícios.....	35
Tabela 7 – Indicadores Sociais de Sustentabilidade aplicados à remediação sustentável de áreas contaminadas e seus potenciais benefícios.....	36
Tabela 8 – Indicadores Econômicos de Sustentabilidade aplicados à remediação sustentável de áreas contaminadas e seus potenciais benefícios.....	36

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	OBJETIVOS.....	14
2.1.	Geral.....	14
2.2.	Específicos	14
3.	JUSTIFICATIVA	14
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
4.1.	Propriedades químicas e físico-químicas dos organoclorados e seu comportamento em subsuperfície	15
4.1.1.	Comportamento dos organoclorados em subsuperfície	17
4.1.2.	Danos à saúde humana	18
4.2.	Técnicas de remediação usuais para organoclorados	19
4.2.1.	Extração Multifásica (MPE)	20
4.2.2.	Bombeamento e Tratamento	21
4.2.3.	Atenuação Natural Monitorada.....	22
4.2.4.	Remoção de solo (escavação)	22
4.2.5.	Oxidação Química	23
4.2.6.	Extração de Vapores (SVE).....	26
4.2.7.	Biorremediação	27
4.2.8.	Tratamento térmico <i>in situ</i>	29
4.2.9.	Lavagem de solo	32
4.3.	Impactos sócio, econômico e ambiental	32
5.	MÉTODOS	37
6.	ESTUDO DE CASO	37
6.1.	Características do local	37
6.2.	Contexto geológico e hidrogeológico <i>da área</i>	38

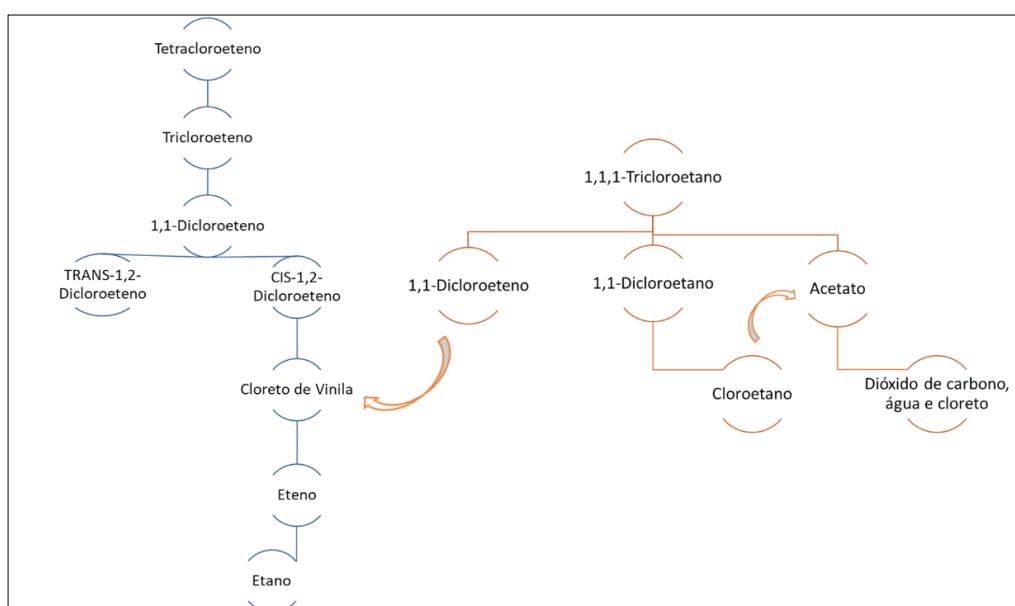
6.3. Cenário de contaminação	39
6.4. Atividades de remediação na área	45
6.4.1. Oxidação química	45
6.4.2. Extração multifásica - MPE/Barreira hidráulica	49
7. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO APLICADAS A ÁREA	51
8. TEMPO DE EXECUÇÃO E CUSTOS COM GERENCIAMENTO DE ÁREA CONTAMINADA	55
9. IMPACTOS SÓCIOECONÔMICO PARA AS EMPRESAS	57
10. CONCLUSÕES	59
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

Na década de 50, observou-se o crescimento industrial intenso com a instalação de indústrias metalúrgicas, de fundição, fabricação de plásticos, montadoras de automóveis, químicas, farmacêuticas e muitas outras na América do Norte e na Europa. Essas indústrias visavam atender ao mercado das inovações, na fabricação de tubos de PVC, esmaltes, lavagem a seco, produção de borracha sintética, e outras demandas. Com isso, outras linhas de produção secundárias foram necessárias, como a fabricação de organoclorados para uso como solventes, desengraxantes, removedores e extrator de substâncias (BAIRD, 2011).

Os hidrocarbonetos halogenados, denominados de organoclorados, são compostos orgânicos que possuem radicais cloro em sua cadeia. Estes organoclorados se dividem em dois grupos: alifáticos e aromáticos. Dentre os organoclorados, tem-se os solventes clorados, onde os principais compostos de impacto ambiental são mostrados na Figura 1. Nesta figura, também pode-se observar dois exemplos da sequência natural de degradação dos organoclorados através da decloração redutiva, sendo um do tetracloroeteno (PCE) até o etano, e o outro do tricloroetano (TCA) até o dióxido de carbono, água e cloreto. Um dos compostos intermediários, correspondente a estes dois exemplos, é o cloreto de vinila (CV), que é o composto de maior toxicidade comparado aos demais (USEPA, 1998).

Figura 1 - Fluxograma de degradação natural do Tetracloroetileno, um dos organoclorados mais encontrados em áreas contaminadas.



Fonte: Modificado de USEPA, 1998.

Os organoclorados são pouco solúveis em água, incolores, de alta toxicidade, e mais densos que a água, o que os classifica como DNAPL (Fase Líquida Densa Não Aquosa, do inglês *Dense Nonaqueous-Phase Liquid*) (PANKOW E CHERRY, 1996).

Os DNAPLs atingem os níveis mais profundos dos aquífero e podem acumular quando chegam em camadas impermeáveis, como por exemplo, unidades argilosas ou rochas não fraturadas. Os organoclorados podem se apresentar nas fases livre/residual, dissolvida na água subterrânea, sorvida nas partículas sólidas e vapor. A distribuição de contaminante nestas diversas fases no meio ambiente, vai depender das características do solo, do volume derramado e do tamanho da cadeia carbônica na sua composição. Isto confere aos organoclorados a característica de contaminantes muito prejudiciais ao meio ambiente.

Para remoção destes contaminantes presentes no solo e água subterrânea, diversas técnicas de remediação estão em uso atualmente no mercado, como: extração multifásica, bombeamento e tratamento, atenuação natural monitorada, remoção de solo, oxidação química, dentre outras.

Em muitos casos, onde se observa uma significativa complexidade pelo tipo de solo e suas propriedades físicas e químicas, ou a presença de diversos contaminantes, algumas técnicas de remediação podem não apresentar resultados muito satisfatórios, que por consequência promovendo uma lentidão no alcance da reabilitação da área. Sob o ponto de vista do empreendedor imobiliário, a depender do tipo de atividade a ser desenvolvida na área pós remediação, pode-se ter um impacto socioeconômico, limitando o uso da água subterrânea, uso do solo, até mesmo limitando o uso do local para moradia, impactando nas projeções imobiliárias local. Para um empreendimento industrial com atividade já instalada, haveria impactos financeiros devido suas projeções de ampliação das instalações, pois poderiam ser definidas restrições de uso limitando a área de atuação.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo geral deste trabalho é realizar uma análise da eficiência das técnicas de remediação empregadas, sob o aspecto do gerenciamento de uma área contaminada com solventes clorados, localizada na cidade de São Paulo (SP), além de fazer uma análise acerca dos impactos socioeconômicos.

2.2. Específicos

Os objetivos a considerar neste trabalho são:

- ✓ Analisar a relação eficácia x custos x tempo de remediação para as técnicas executadas, no gerenciamento ambiental do caso real;
- ✓ Analisar possíveis impactos gerados pela extensão na gestão da área contaminada da área contaminada com solventes clorados;
- ✓ Indicar quais seriam os pontos de melhoria do gerenciamento executado no estudo de caso.

3. JUSTIFICATIVA

Anualmente, a Agência Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) divulga em seu site o “Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo”. Neste relatório emitido em 2020, observa-se que das 6.434 áreas cadastradas, 1.463 áreas estão em processo de remediação. Dentre as técnicas de remediação propostas em Plano de Intervenção para a Agência Ambiental, as seis mais empregadas são: a extração multifásica, bombeamento e tratamento, recuperação de fase livre, atenuação natural, remoção de solo e resíduo e oxidação química.

Além disso, dentre os contaminantes mais encontrados nas áreas cadastradas, os organoclorados estão em 6º lugar, impactando cerca de 596 áreas no Estado de São Paulo.

Portanto, é importante que sejam realizados mais estudos que visem discutir a eficácia das técnicas de remediação ao longo do tempo, além da demonstração de custos que envolve todo o processo de gerenciamento de áreas contaminadas. Isto porque, é comum que em muitas áreas contaminadas o processo de remediação ocorra por muitos anos, gerando custos de milhões de reais, porém, as concentrações de contaminantes ainda permanecem acima do limite aceitável. A demora da reabilitação de uma área impede por exemplo, a instalação de novos

empreendimentos, refleti na desaceleração de novos empregos na região, ou na necessidade de implementação de tecnologias complementares para tratar problemas com risco à saúde humana da população do entorno. Isto acaba ocasionando um impacto socioeconômico e ambiental para a sociedade e também para o responsável pelo passivo. Mais trabalhos que mostrem esta problemática auxiliariam as consultorias e empresas privadas/públicas na identificação das melhores práticas e técnicas de remediação de áreas contaminadas com organoclorados. Permitindo, assim, obter melhores resultados nos indicadores socioeconômicos/socioambientais (saúde e segurança, recursos naturais, ética e equidade, vizinhança, emprego, capital de emprego e vida útil e flexibilidade de projeto), de forma a garantir o desenvolvimento da sociedade.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Propriedades químicas e fisico-químicas dos organoclorados e seu comportamento em subsuperfície

Os organoclorados são compostos constituídos de cadeia carbônica alifática ou aromática ligada à radicais de cloro por ligações covalentes. Além disso, segundo Villaça et al (2017), são mais densos que a água, onde o PCE – Tetracloroetileno é menos denso que a água e seus subprodutos de degradação apresentam alta solubilidade em água, com valores a partir de 1.000mg/L. As propriedades físico-químicas dos principais compostos solventes clorados e os seus subprodutos são apresentadas na Tabela 01, onde pode-se verificar que: a maioria dos compostos tem densidade maior que da água, exceto o cloreto de vinila (0,983 g/cm³); usualmente de alta solubilidade em água; considerável volatilidade para a maioria dos compostos, como observado na pressão de vapor.

Estes compostos também têm características lipofílicas, o que os permitem ser muito utilizados na indústria de produtos com a função de remoção de oleosidade de superfícies metálicas.

Tabela 1 - As propriedades físico-químicas mais importantes para remediação de solventes clorados ⁽¹¹⁾.

Propriedade/ característica	PCE	TCE	1,1-DCE	Cis-1,2- DCE	Trans-1,2- DCE	CV	1,1-DCA
Nº CAS ⁽²⁾	127-18-4	79-01-6	75-35-4	156-59-2	156-60-5	75-01-4	75-34-3
Fórmula ^{(3) (4)}	C ₂ Cl ₄ ⁽³⁾	C ₂ HCl ₂ ⁽³⁾	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ H ₂ Cl	C ₂ H ₄ Cl ₂
Peso molar (g/mol) ⁽¹⁾	165,8	131,5	97	97	97	62,5	99
Densidade (g/cm³) ⁽¹⁾⁽¹⁰⁾	1,63	1,46	1,22	1,28	1,26	0,983 ⁽¹⁰⁾	1,17
Ponto de ebulição (°C) ⁽¹⁾	121,4	86,7	31,9	60	40	-13,3	57,3
Ponto de fusão (°C) ⁽⁴⁾	-22,3	-84,7	-122,5	-80	-49,8	-153,7	-96,9
Log K_{ow} ⁽⁴⁾	3,4	2,42	2,13	1,96	2,09	1,62	1,79
K_{ow}	2511	263	135	72	123	42	62
K_{oc} (ml/g) ⁽¹⁾⁽⁹⁾	364	126	65	86	59	23,7 ⁽⁹⁾	30
K_d (ml/g) ⁽⁷⁾	3,64	1,26	0,65	0,86	0,59	0,237	0,30
Solubilidade a 25°C (mg/L) ⁽¹⁾⁽⁶⁾	200	1100	3350	3500	6300	1100 ⁽⁶⁾	5100
H (atm m³/mol) a 25°C ⁽¹⁾⁽⁶⁾	0,0174	0,00937	0,0255	0,00374	0,00916	1,22 ⁽⁶⁾	0,00543
Pressão de vapor (mmHg) a 25°C ⁽⁴⁾	18,5	69	600	200	331	2980	227
Coeficiente de difusão na água (cm²/s) ⁽⁵⁾	0,0000062	0,0000091	0,0000104	0,0000113	0,0000119	0,00000123	0,0000105

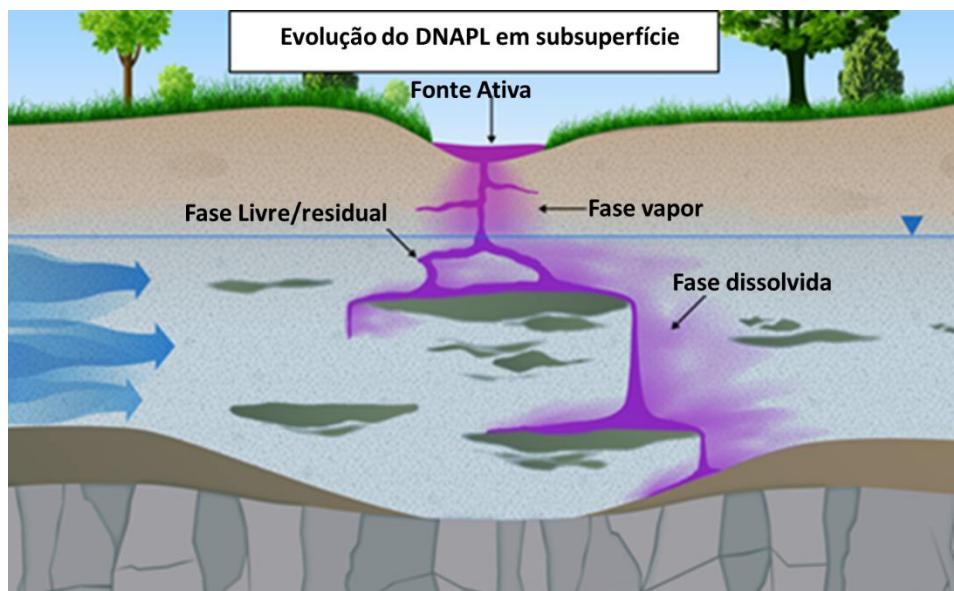
Fontes:

- (1) Pankow e Cherry, 1996
- (2) <http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList>
- (3) <http://chembiofinder.cambrigesoft.com/chembiofinder/SimplesSearch.aspx>
- (4) <http://www.srcinc.com/whar-we-do/databaseforms.aspx?id=386>
- (5) http://dep.state.pa.us/physicalproperties/CPP_Search.htm
- (6) EPA, 1998;
- (7) Considerando fração de carbono orgânico (foc) igual a 0,01 ou 1%: K_d = K_{oc}*foc
- (8) http://chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7325193.htm
- (9) [http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX select](http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOX_select)
- (10)
- (11) Cunha (2010)

4.1.1. Comportamento dos organoclorados em subsuperfície

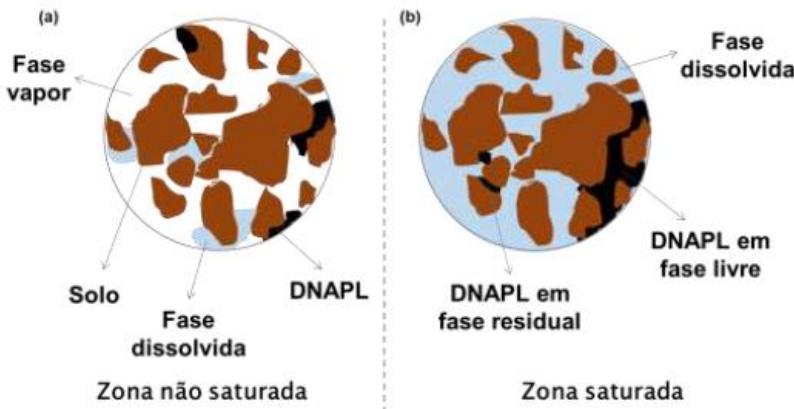
Os solventes clorados quando derramados em subsuperfície, a depender do volume vazado, podem migrar até encontrar uma camada impermeável (KUEPER, 2014), como mostrado na Figura 2. Na zona não saturada, podem ser encontrados nas fases livre/residual e vapor. Já em zona saturada, estes compostos podem ser encontrados nas fases livre/residual, dissolvida na água subterrânea, e sorvida no solo (Figura 2). A percolação e espalhamento estão relacionados a várias características destes compostos, por todas as fases citadas, como o peso, solubilidade, densidade, ponto de ebulição, pressão de vapor, constante de Henry, e seus coeficientes de partição em solo e água. Segundo Sale et al (2011), a distribuição destes contaminantes ocorrerá com base nos mecanismos de distribuição, transporte e armazenamento de massa entre as zonas vadosa e saturada (Figura 3).

Figura 2 – Modelo de comportamento de DNAPL em meios porosos



Fonte: Adaptado de Kueper et al., 2013

Figura 3 – Representação do DNAPL em escala de poros: (a) Zona não saturada; (b) Zona saturada



Fonte: Viegas (2020)

Observando a distribuição do contaminante na Figura 2, para entender o transporte dos DNAPLs, segundo Suthersan et al (2017), observa-se que estes contaminantes se distribuem sob efeito dos fenômenos de advecção (Lei de Darcy), dispersão hidrodinâmica e difusão (Lei de Fick).

A advecção é o processo que permite que o DNAPL flua conforme o direcionamento do fluxo da água subterrânea, que varia de acordo com as características geológicas do meio, que por consequência variam a velocidade e direção de fluxo.

A dispersão hidrodinâmica nada mais é do que a tendência que o DNAPL apresenta ao espalhamento e diluição à medida que se afasta da zona fonte devido aos efeitos de variação das velocidades advectivas.

Já o processo de difusão permite que o DNAPL migre para outras regiões por diferença de concentração entre os meios, ou seja, é um mecanismo de transferência de massa, o que nos permite perceber a tendência dos DNAPLs em serem armazenados em zonas de baixa permeabilidade, tornando-se uma fonte de contaminação secundária.

4.1.2. Danos à saúde humana

A alta toxicidade dos organoclorados depende do número de átomos de cloro e a posição em que se encontram na cadeia carbônica. A baixa solubilidade de alguns compostos em água e facilidade de sorção no solo, também conferem a estes contaminantes a capacidade de bioacumulação e biomagnificação, segundo Flores et al (2004). Alguns organoclorados, como por exemplo cloreto de vinila (VMP – valor máximo permitido igual a 0,5µg/L), já se

encontram na lista de parâmetros da nova Portaria Nº 888/2021 do Ministério da Saúde Brasileira, que dispõe sobre a avaliação e controle da potabilidade da água consumida pela população. Esta legislação é importante, pois são usados os valores máximos permitidos para comparação na avaliação de risco a saúde humana e determinação das concentrações máximas permitidas como metas de remediação no gerenciamento de áreas contaminadas.

4.2.Técnicas de remediação usuais para organoclorados

As áreas contaminadas por organoclorados são ditas as mais difíceis de remediar, devido as complexidades envolvidas, como ter bom conhecimento do local da fonte/origem da contaminação, a geologia local, a existência de fase DNAPL, existência de fontes secundárias no entorno, dificuldade de identificação de todos os subprodutos devido as suas especificidades no meio em que se encontram. Conforme ITRC (2011), é usual a conjugação de técnica de remediação, porém mesmo assim podem perdurar por décadas devido à dificuldade na remoção desse tipo de contaminante (ITRC, 2011).

De acordo com a 16^a Edição do *Superfund Remedy Report*, elaborado pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA – *Environmental Protection Agency*), publicado em julho de 2020, no período de 2015 a 2017, os organoclorados foram os contaminantes mais comumente tratados, correspondendo a 75% dos sites em acompanhamento pela agência ambiental. A USEPA (2020) ainda mostrou que as técnicas mais utilizadas para remediar contaminação de organoclorados em água subterrânea foram biorremediação e oxidação química, porém, houve um aumento do uso de técnicas conjugadas como: oxidação química com eletrocinética e barreira reativa com biorremediação (USEPA, 2020), como pode ser observado na Tabela 02.

Tabela 2 – Relação do percentual da aplicação de técnicas de remediação, conforme os planos de intervenção do programa *Superfund*.

Técnica de Remediação	Número de Planos de Intervenção cadastrados	Percentual de aplicação da técnica para remediação da zona saturada
<i>Ex situ</i> – Bombeamento e Tratamento	22	20%
<i>In situ</i> - Biorremediação	30	27%
<i>In situ</i> – Tratamento Químico (oxidação, redução e neutralização)	26	24%

Fonte: Adaptado de USEPA, 2020

No Brasil, segundo a CETESB (2020), as técnicas mais utilizadas na remediação de água subterrânea (zona saturada), em 2019, foram extração multifásica e bombeamento e tratamento. Já para zona vadosa, as técnicas mais utilizadas foram a remoção de solo e extração de vapores. Também, dentro das 4.000 áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo, em 2019, 600 áreas, aproximadamente, apresentaram contaminação por organoclorados (CETESB, 2020).

A seguir são apresentadas informações sobre as técnicas de remediação mais utilizadas no mercado e aplicáveis à remediação de solventes clorados, presentes em fase livre, sorvida, dissolvida e vapor.

4.2.1. Extração Multifásica (MPE)

A técnica de remediação extração multifásica, traduzida do inglês *Multiphase Extraction* (MPE), é aplicada para a extração de contaminantes nas fases livre, dissolvida e vapor. Esta técnica promove um fluxo direcional para os poços de extração ocasionado pela utilização de bombas de sucção (USACE, 1999).

Uma das vantagens desta técnica é a possibilidade de remoção de contaminantes presentes nas três fases, ao mesmo tempo. Também, pode-se acompanhar o volume de contaminante removido e tratado, permitindo avaliar a evolução da remediação periodicamente. No que diz respeito à remediação de DNAPL, esta técnica torna-se aplicável quando combinada

a outras tecnologias, que promovem a degradação ou desprendimento de organoclorados menos voláteis, permitindo que a MPE consiga remover a fase residual disponibilizada. E mesmo sendo uma técnica muito empregada no mercado, apresenta custo elevado pelo seu ciclo de vida longo. (USACE, 1999)

Do ponto de vista de remediação de organoclorados, torna-se uma técnica pouca efetiva na descontaminação de compostos pouco voláteis, conforme mencionado anteriormente, devido a sua atuação limitada a profundidade que se encontra o contaminante (USEPA, 1999)

4.2.2. Bombeamento e Tratamento

O princípio da técnica de bombeamento e tratamento, do inglês *Pump and Treat* (P&T), é promover um controle hidráulico de forma que seja possível controlar o espalhamento da pluma de contaminação existente no site, através da extração de água subterrânea contaminada em zona saturada, para posterior tratamento fora da área impactada. O bombeamento é realizado através de poços de bombeamento instalados na área diretamente impactada pela fonte de contaminação e, por outros poços distribuídos estrategicamente, de acordo com a pluma de contaminação definida na investigação ambiental e nos monitoramentos durante um período completo de um ciclo hidrogeológico. (PANKOW E CHERRY, 1996)

A vantagem desta técnica é que ela é simples, possibilitando o bombeamento tanto de contaminante na fase livre quanto na fase dissolvida, ao mesmo tempo. (SANTOS FILHO et al, 2000)

Uma das desvantagens do uso de P&T na remediação de organoclorados está associada à necessidade de instalação de muitos poços de extração para contenção total do espalhamento do contaminante, o que torna a técnica de alto custo ao longo do tempo (faixa de R\$ 900 mil/ano à R\$ 600 mil/ano¹), segundo a proposta técnica de consultoria ambiental). Além disso, mesmo que ocorra um aumento da taxa de bombeamento com o aumento do número de pontos de extração, a remoção da massa de organoclorado poderá não ser proporcional, devido a limitação da capacidade de dissolução de contaminantes sorvidos, e ocorrência de diluição durante o bombeamento juntamente com a água limpa, devido ao ritmo lento de retrodifusão do contaminante do solo para as águas subterrâneas (PANKOW; CHERRY, 1996).

¹ Referente ao ano de 2021, conforme proposta técnica ambiental para uma um site contaminado com área aproximada de 15000 m³ de pluma de fase dissolvida.

4.2.3. Atenuação Natural Monitorada

A Atenuação Natural Monitorada tem como princípio realizar o acompanhamento da degradação do contaminante no meio ambiente, através do monitoramento da qualidade da água subterrânea, permitindo também acompanhar o comportamento de transporte do contaminante prevendo seu espalhamento por advecção, dispersão, volatilização etc. (ITRC, 2008).

Conforme Mariano (2006), a aplicabilidade desta técnica está relacionada à estabilidade da pluma de contaminação, em virtude do equilíbrio das características do meio e da densidade populacional da biota presente, pois com a variação das condições físico-químicas como: temperatura, pH, concentração de oxigênio e outros parâmetros, haverá promoção da mudança das características físico-químicas do meio que irão atrapalhar o processo de degradação natural pelos microrganismos e consequentemente não será observada uma taxa de atenuação factível para o atingimento da meta de remediação, que são os valores de orientação legal ou as concentrações máximas aceitáveis calculadas (COOKSON, 1995; MESQUITA, 2004).

Outro ponto importante é que além de ser possível observar a redução da pluma de contaminação e a redução da massa de contaminante, é preciso ter a garantia de que nenhum receptor não será impactado no futuro (REGULATORY AND SCIENTIFIC AFFAIRS DEPARTMENT, 2007).

Sendo uma técnica de custo relativamente baixo sob o ponto de vista de não ter que instalar poços de extração e operação de bombas, permite o fácil monitoramento da redução das concentrações das substâncias de interesse na água subterrânea e outros parâmetros biogeoquímicos (ITRC, 2008). Apesar do tempo de acompanhamento da recuperação da área contaminada poder levar décadas, é possível observar a efetividade na redução da dispersão da contaminação em décadas. (STROO et al, 2012)

Para altas concentrações de contaminantes na fonte, independentemente do tipo de DNAPL, é necessária a aplicação de outra técnica antes da implementação do monitoramento da atenuação natural, pois ela se aplica mais à fase final de um plano de remediação. Nas situações que ocorrem modificação das condições hidrogeológicas, interferências antrópicas ou questões naturais, atenuação natural pode ser pouca efetiva (USEPA, 1998).

4.2.4. Remoção de solo (escavação)

A escavação usada na remoção de solos contaminados é um a técnica bastante utilizada em áreas contaminadas, principalmente para a remoção de contaminantes presentes na zona

vadosa. Após a remoção do solo, ele é armazenado e transportado para destinação final. O local é recomposto com solo inerte para não causar grande modificação ao site original (SALE et al, 2011). Este tipo de remediação pode levar um dia ou até meses dependendo do tamanho da área, extensão da contaminação, da geologia local como presença de afloramento rochoso, do nível d'água devido a necessidade de bombeamento de água e destinação (SUTHERSAN et al, 2017). A escavação pode ser usada para todos os tipos de contaminantes, e se torna mais efetiva quando aplicada na fonte de contaminação, mas exige uma caracterização bem-feita com detalhes da extensão da contaminação tridimensional. (USEPA, 2012)

Segundo Sale et al (2011), a vantagem desta técnica é que um maior percentual de massa de contaminante será removido da subsuperfície e em um tempo curto, além da possibilidade do uso de equipamentos mais simples e mais baratos, a depender da profundidade da contaminação.

Uma das desvantagens da escavação, apontada por Pankow e Cherry (1996), é que para remoção de DNAPL, como os solventes clorados, pode-se tornar inviável, sob o ponto de vista da execução, pois, como este tipo de contaminante pode atingir grandes profundidade, inclusive no aquífero, o custo torna-se muito alto, devido a exigência, por exemplo, de escoramentos, bombeamento e tratamento da água contaminada.

4.2.5. Oxidação Química

O fundamento da técnica de remediação por oxidação química envolve promover uma degradação do contaminante em fase dissolvida e/ou fase livre através de uma reação química de oxirredução através da injeção de um agente oxidante através de poços. O resultado esperado desta reação é a obtenção de subprodutos menos agressivos ao meio ambiente (USEPA, 2012).

Conforme FRTR (2021), os agentes oxidantes podem ser utilizados na fase líquida (ex. peróxido de hidrogênio, peróxido de hidrogênio catalisado, percarbonato de sódio, permanganato de potássio, permanganato de sódio, persulfeto de sódio), fase gasosa (ex. ozônio) e na fase sólida (ex. persulfeto de sódio).

As vantagens sobre o uso desta técnica estão na possibilidade de atuar em mais de uma substância de interesse, desde o tetracloroetileno até o cloreto de vinila, promovendo uma rápida execução do tratamento da área, devido a fácil aplicação e controle, o que consequentemente retornará um resultado de descontaminação mais rápida (CUNHA; BERTOLO, 2012).

No entanto, oxidação química não é aplicável a todos os tipos de organoclorados. A Tabela 3 mostra a reatividade entre diferentes oxidantes e substâncias químicas. Segundo a FRTR (2021), verifica-se resultados satisfatórios apenas para tetracloreto, etenos clorados e clorobenzenos. Segundo Cunha e Bertolo (2012), durante a injeção do oxidante no meio, pode ocorrer um aumento da concentração de metais tóxicos presentes no aquífero, em virtude da presença de agentes oxidantes naturais do meio. Esta interferência também foi percebida por Li and Schwartz (2004), durante um teste em laboratório com a oxidação de etilenos clorados, onde observaram a formação de subprodutos de óxido de manganês, que levou a uma redução da taxa de oxidação do organoclorado, devido à redução da permeabilidade do meio com a presença dos precipitados do óxido formado. E durante um experimento de Urynowicz et al (2005) para observar a transferência de massa interfacial numa mistura de permanganato e óxido de manganês, com e sem presença de TCE, observou-se também a ocorrência de uma camada enrugada, à medida que ocorria a dissolução do TCE em permanganato, onde um exame micromorfológico confirmou que a camada da interface era de óxido de manganês. Sendo assim, o autor infere que a formação desta interface de maior resistência devido a deposição de óxido de manganês, pode ser a causa da diminuição da taxa de oxidação do TCE.

Tabela 3 – Tabela de reatividade dos oxidantes e os contaminantes mais comumente encontrados

Oxidante	Alto	Moderado	Baixo
Ozônio	Tetracloroetileno, Tricloroetileno, Cis-1,2-dicloroetileno, Cloreto de vinila, Clorobenzeno, Éter metil terc-butílico, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Fenóis, Explosivos, Bifenilas Policloradas e Pesticidas	Tolueno, Benzeno, Etilbezeno e Xilenos e Diclorometano	Tetracloreto de carbono e Clorofórmio
Peróxido de Hidrogênio	Tetracloroetileno, Tricloroetileno, Cis-1,2-dicloroetileno, Cloreto de vinila, Clorobenzeno, Éter metil terc-butílico, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Fenóis, Explosivos, Bifenilas Policloradas, Pesticidas, Tolueno, Benzeno, Etilbezeno e Xilenos	1,1-Dicloroetano, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Explosivos e Diclorometano	1,1,1-Tricloroetano, Tetracloreto de carbono, Clorofórmio, Bifenilas Policloradas e Pesticidas
Peróxido de Cálcio	Tetracloroetileno, Tricloroetileno, Cis-1,2-dicloroetileno, Clorobenzeno e Cloreto de vinila	1,1-Dicloroetano, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Explosivos e Diclorometano	Tetracloreto de carbono e Clorofórmio
Reagente Fenton	Tetracloroetileno, Tricloroetileno, Cis-1,2-dicloroetileno, Cloreto de vinila, Clorobenzeno, Éter metil terc-butílico, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Fenóis, Tolueno, Benzeno, Etilbezeno e Xilenos	1,1-Dicloroetano, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Explosivos e Diclorometano	1,1,1-Tricloroetano, Tetracloreto de carbono, Clorofórmio, Bifenilas Policloradas e Pesticidas
Permanganato de Potássio/Sódio	Tetracloroetileno, Tricloroetileno, Cis-1,2-dicloroetileno, Cloreto de vinila, Clorobenzeno, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Fenóis, Explosivos, Tolueno, Benzeno, Etilbezeno e Xilenos	Pesticidas	Benzeno, 1,1-Dicloroetano, Diclorometano, 1,1,1-Tricloroetano, Tetracloreto de carbono, Clorobenzeno, Clorofórmio e Bifenilas Policloradas
Persulfato de Sódio (Fe)	Tetracloroetileno, Tricloroetileno, Cis-1,2-dicloroetileno, Cloreto de vinila, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Fenóis, Tolueno, Benzeno, Etilbezeno e Xilenos	1,1-Dicloroetano, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Explosivos e Diclorometano	-
Persulfato de Sódio (Calor)	Todos os compostos orgânicos voláteis, Tolueno, Benzeno, Etilbezeno e Xilenos, Éter metil terc-butílico, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Fenóis, Explosivos, Bifenilas Policloradas e Pesticidas	-	-

Fonte: Adaptado de ITRC (2005) .

O uso desta tecnologia também apresenta limitação em solos argilosos (ESTCP, 1999), pois os reagentes migram melhor por solos permeáveis, por advecção, em direção aos solos permeáveis de baixa condutividade hidráulica. (SUTHERSAN et al, 2017)

4.2.6. Extração de Vapores (SVE)

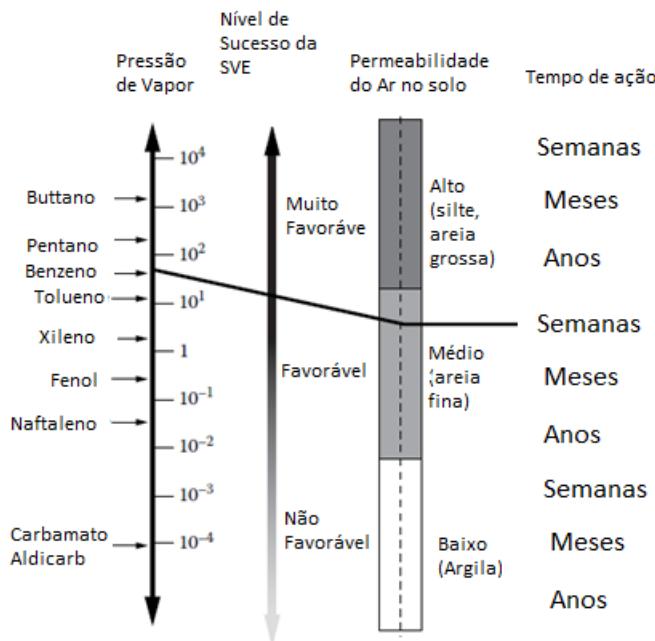
A extração de vapores, do inglês *Soil Vapor Extraction* (SVE), é uma técnica utilizada para a remoção de compostos voláteis do solo através da transferência de massa interfacial entre o contaminante e o ar que flui (SUTHERSAN et al, 2017). Esta remoção ocorre, na zona vadosa, por meio de bombeamento por vácuo, através de poços de extração verticais ou horizontais (FRTR, 2021).

Para Sale et al (2011) e Rodriguez et al (2014), um limitante para esta técnica é que a remoção é ineficiente para organoclorados de baixa volatilidade, solos pouco permeáveis e com alta umidade e alta massa de matéria orgânica. Para Suthersan et al (2017), observa-se uma favorabilidade desta técnica na remediação de contaminantes voláteis, mas com baixa solubilidade em água, portanto sendo importante a observação das propriedades de pressão de vapor e constante de Henry dos contaminantes previamente ao uso desta técnica.

Segundo Rodriguez et al (2014), a utilização apenas do SVE, tem-se uma baixa eficiência na remediação, devido às limitações citadas acima. Pode, então, ser necessário conjugá-la a outra técnica para melhor remediação da área. Isto elevará o custo da remediação.

Conforme Suthersan et al (2017), é possível prever a favorabilidade do emprego da técnica de SVE considerando dois parâmetros importantes: a permeabilidade do solo e a volatilidade do contaminante. Ao observar a Figura 4, percebe-se que para remoção do benzeno através desta técnica, deverá ser considerada a permeabilidade do solo, que permitirá estimar o tempo de remediação. A Figura 4, mostra apenas um exemplo da importância da pressão de vapor e das características do solo, para alguns compostos, que também pode ser considerado para os solventes clorados.

Figura 4 - Apresenta aplicabilidade da técnica de extração de vapor de solo.



Fonte: Adaptado de SUTHERSAN et al, 2017.

4.2.7. Biorremediação

A Biorremediação é uma técnica que consiste no uso de microorganismos *in situ* para realizar a degradação aeróbica ou anaeróbica dos contaminantes presentes em zona não saturada ou saturada. Para aplicação desta técnica, é necessário estudar o uso da biota existente no meio para que possa promover sua bioaumentação, e assim, favorecer a degradação dos contaminantes. Pode-se, também, realizar aplicação de microorganismos que sejam capazes de degradar os contaminantes, e que também sejam capazes de se reproduzirem no meio. A aplicação desta solução de microrganismos pode ser realizada através de poços de injeção ou pontos de remoção na fonte de contaminação.

Existem dois tipos de emprego desta tecnologia, são eles: a biorremediação aeróbica aprimorada e a biorremediação anaeróbica/cometabólica. Onde a biorremediação aeróbica aprimorada consiste na promoção do crescimento da biota local devido às condições favoráveis de reprodução. E com a bioaumentação deste microrganismo, eles serão capazes de degradar os contaminantes, em fase dissolvida ou fase adsorvida. Já a biorremediação anaeróbica ou biorremediação cometabólica, onde os microrganismos cometabolizam os contaminantes utilizando-os como uma fonte de energia (USEPA, 2001; ITRC, 2008).

Segundo Suthersan et al (2017), para uma boa aplicabilidade desta técnica, os microorganismos que participaram do processo, necessitam de nutrientes importantes para a sua metabolização. Estes nutrientes devem ser fontes, por exemplo, de energia (ATP-Adenosina Trifosfato), carbono, nitrogênio e fósforo. Os microrganismos também necessitam de condições ideais para o processo condicionantes às propriedades físico-químicas do solo, como temperatura, pH e potencial de oxi-redução.

A biorremediação aeróbia é um processo aplicado em zona saturada usando processos metabólicos diretos, onde os microrganismos utilizam o oxigênio e convertem os contaminantes em CO₂, água e massa celular microbiana. Já a biorremediação cometabólica é mais aplicada em zona vadosa, e comumente usada em barreiras reativas. Neste processo, os contaminantes são degradados por enzimas ou cofatores, produzidos pelo metabolismo de um microrganismo, de forma aeróbica ou anaeróbica. (ITRC, 2008; USEPA, 2006)

A vantagem desta técnica, com relação às outras, é de que não há muitas limitações para o uso em DNAPL, podendo ser aplicada a todas as fases em que o organoclorado se encontra. Até mesmo os contaminantes secundários presentes junto aos solventes clorados são degradados, o que representa um menor tempo de remediação da área, com custos menores (ITRC, 2008).

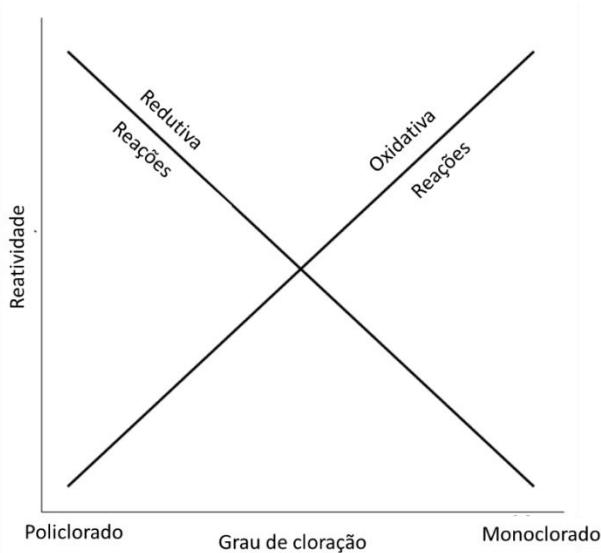
Quanto às desvantagens, segundo Pankow e Cherry (1996), a Biorremediação aeróbica aprimorada não degrada tão bem compostos altamente halogenados, mas a biorremediação anaeróbica sim. No entanto, haverá geração de outros subprodutos que poderão se acumular no meio. Outro ponto importante, conforme indicado pelo ITRC (2008), é que em ambientes desfavoráveis para o crescimento de microrganismos, indicam que o tempo de aplicação será maior, e consequente, os custos serão maiores.

Geralmente observa-se que quanto maior é grau de cloração do contaminante, menor a probabilidade de sofrer uma reação aeróbica, pois uma vez altamente oxidado, os contaminantes não serão susceptíveis a oxidação, ou seja, tornando a reação termodinamicamente desfavorável. Sendo assim, espera-se bons resultados com compostos como DCE e cloreto de vinila (SUTHERSAN et al, 2017)

Segundo Suthersan et al, 2017, observa-se na Figura 5 que hidrocarbonetos alifáticos de cadeia curta e clorados sofrem degradação aeróbica, e hidrocarbonetos com todos os seus hidrogênios substituídos por átomos de cloro apresentam predileção por degradação por vias redutivas, conforme pode ser observado para o PCE. Isso significa que com o aumento do número de átomos de cloro, a probabilidade de degradação aeróbica diminui, logo, as taxas de

oxidação aeróbia são mais rápidas para os orgânicos menos clorados, como o VC, quando comparados às suas taxas de decloração redutiva.

Figura 5 - Tendências relativas de reações microbianas oxidativas versus redutivas em função da cloração.



Fonte: Adaptado de Loeffler, F.E. et al, 2003.

4.2.8. Tratamento térmico *in situ*

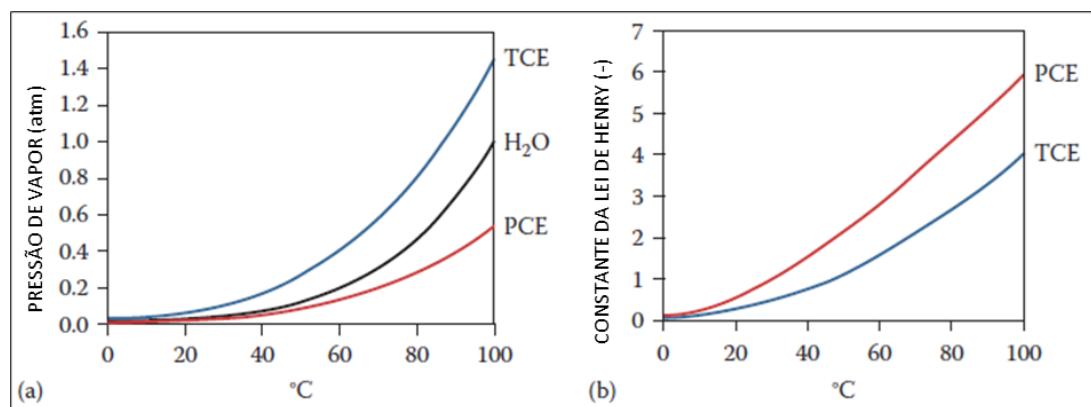
Conforme Kingston et al. (2010), Stroo et al. (2012) e USEPA (2021), o tratamento térmico é uma técnica aplicada para a remoção de contaminantes em fases dissolvida e separada (livre e/ou residual), por meio de diferentes formas:

- Injeção de vapores - ocorre através da injeção de vapor quente dentro de poço de injeção, permitindo que haja remoção dos contaminantes voláteis e semivoláteis, pelos poços de extração, através dos processos de volatilização, evaporação e destilação a vapor;
- Aquecimento por resistividade elétrica - eletrodos são instalados no solo, permitindo a passagem de corrente elétrica no meio, que aquece o solo e a água subterrânea, promovendo a remoção dos contaminantes voláteis e alguns semivoláteis através do processo de volatilização; e

- Aquecimento por condutividade térmica - aquecimento do solo e água subterrânea através da instalação de poços com eletrodos em seu interior, promovendo um aquecimento do site.

Com a aplicação adequada é possível remover LNAPL e DNAPL em fase livre ou residual, além reduzir as massas de contaminante nas fases dissolvida e sorvida. Isto ocorre, pois com o aumento da temperatura no solo, a constante da lei de Henry da substância de interesse também aumentará, proporcionando, assim, maior volatilidade do contaminante. (SUTHERSAN et al, 2017). Como se observa na Figura 06, onde é possível evidenciar que o TCE comparado ao PCE, apresentaria maior favorabilidade de aplicação desta técnica em zona não saturada, por apresentar alta pressão de vapor (Figura 8.a). Contudo, comparando o comportamento dos dois contaminantes em zona saturada (Figura 8.b.), observa-se que a favorabilidade de remoção seria mais pronunciada para o PCE por apresentar maior constante de Henry.

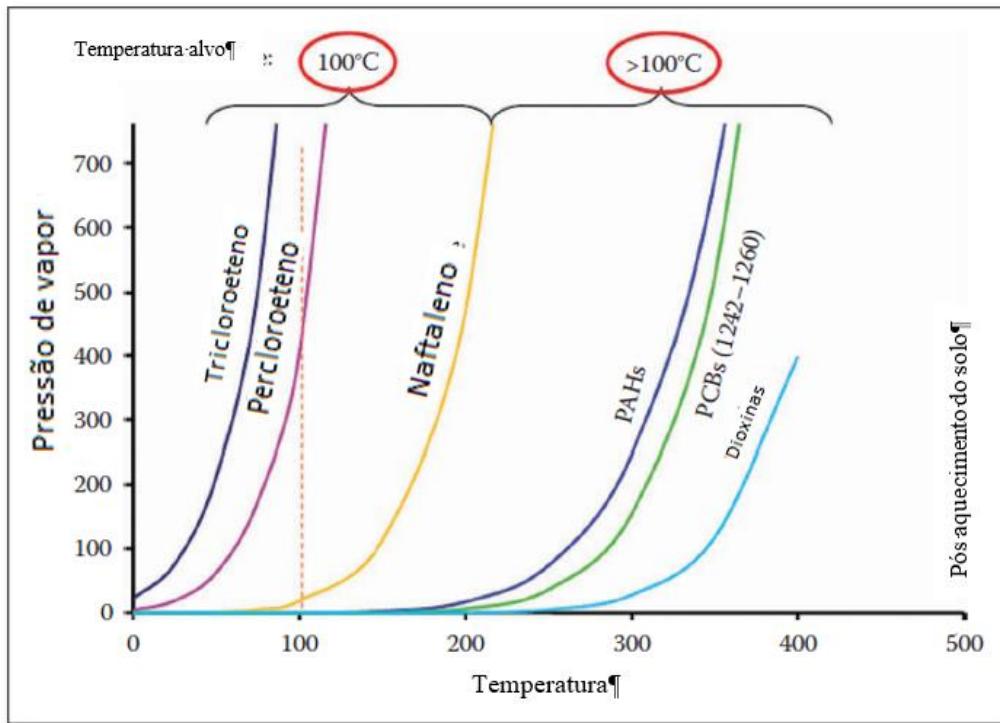
Figura 6 - Gráfico do comportamento da pressão de vapor (a) e constante da lei de Henry (b) dos compostos: PCE, TCE e água



Fonte: Adaptado Suthersan et al (2017).

Observando a Figura 7, percebe-se que é possível a remoção de solventes clorados através do aquecimento do solo numa temperatura próxima a temperatura de ebulição da água. Os solventes clorados adsorvidos vão para fase vapor, e posteriormente podem ser removidos por poços de extração de vapores.

Figura 7 - Gráfico de pressão de vapor x temperatura do tratamento térmico do meio.



Fonte: Adaptado Suthersan et al, 2017.

Segundo Kingston et al (2010), esta técnica apresenta algumas vantagens sobre as outras com relação ao tempo de execução ser mais curto (de semanas a meses), além da possibilidade de atingir a remoção de todas as substâncias químicas de interesse. Sob o ponto de vista da remediação de DNAPL, se mostra uma técnica bem eficaz para a sua degradação em áreas de solo pouco permeáveis, além de remoção de organoclorados voláteis em zona vadosa (SALE et al, 2011).

A desvantagem desta técnica, é que o custo de implementação é muito alto e exige mão de obra especializada (ITRC, 2011; SALE et al, 2011). Segundo a Environmental Security Technology Certification Program - ESTCP (2010), para remoção de organoclorados através de tratamento térmico, existe a possibilidade de se observar a limitação de movimentação de vapores em solos de baixa permeabilidade, conferindo uma dificuldade de arraste do contaminante remanescentes e exigindo uma necessidade de tecnologia melhor a base de altas pressões. De acordo com a USEPA (2006), para solos argilosos, o aquecimento em zona vadosa (por resistividade, condutância ou radiofrequência) pode resultar na secagem da argila, de forma a conferir um assentamento do solo.

4.2.9. Lavagem de solo

Segundo a USEPA (1996), a lavagem de solo é uma técnica que remove os contaminantes através da injeção de soluções de surfactantes ou co-solventes via poços de injeção. O objetivo desta técnica é diminuir a tensão superficial dos contaminantes em fase separada (livre ou residual), e direcioná-los para uma área onde possam ser removidos por simples extração (ITRC, 2003).

A lavagem de solo pode ser utilizada paralelamente com outras técnicas, de modo a aumentar a disponibilidade dos contaminantes como desengraxantes, solventes de limpeza a seco e óleos combustíveis pesados sorvidos no meio, promovendo a fácil extração por bombeamento simples (Pankow; Cherry, 1996). Segundo o ITRC (2003), as soluções de solventes podem atingir pequenas áreas com presença de organoclorados, onde podem remover até DNAPL trapeado, pois os surfactantes como são compostos químicos formados por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, estas características os permitem mudar suas propriedades e influenciar na interface do contaminante com a água, aumentando sua solubilidade no meio, e, portanto, aumentando a taxa de remoção do contaminante.

Outra metodologia empregada é o uso de co-solventes, como os álcoois, que não só podem diminuir a tensão superficial, mas também promovem uma emulsificação do contaminante. (SUTHERSAN et al, 2017)

É necessário prever o tratamento do efluente extraído, devido a presença de produtos químicos da solução de solvente injetada em subsuperfície. Isto, eleva o custo desta técnica, pois será necessária a utilização de uma outra técnica associada à lavagem de solo (PANKOW; CHERRY, 1996; STROO et al, 2012). De acordo com USEPA (1997), outra desvantagem é de que um excesso de injeção da solução de solventes pode promover a perda do controle hidráulico, resultando em um espalhamento do contaminante dissolvido, o que aumentaria o tempo de remediação da área, ou até mesmo atingir bens a proteger.

4.3. Impactos sócio, econômico e ambiental

Um dos impactos muito observados, com relação a existência de uma área contaminada em processo de remediação, é aquele que envolve a venda e usos futuros da área. O IPT (2018) mostra que há certa insegurança nos *stakeholders*, principalmente do setor imobiliário, quanto às seguintes preocupações:

- ao custo e tempo de execução da remediação e reabilitação completa de uma área;
- a extensão da contaminação pela falta de conhecimento técnico, e
- dificuldades de conseguir investidores para o projeto devido à necessidade de alteração do escopo de trabalho, acrescentando custos de terraplanagem e destinação de solo contaminado. (IPT, 2018)

Segundo o estudo desenvolvido por Sale et al (2010), outros impactos que podem ser observados no entorno de uma área contaminada em processo de remediação são:

- incômodos com possível exposição de vapores (no caso de técnicas como escavação de solo);
- falha na caracterização da área (onde ocorra a inobservância de um possível espalhamento do contaminante);
- falha na avaliação de risco com possibilidade de atingir pontos de captação de água para abastecimento humano, elevando assim o risco à saúde humana da vizinhança.

No entanto, de acordo com o relatório de remediação verde da USEPA (2008), observa-se a possibilidade de mitigar estes impactos, promovendo algumas ações de sustentabilidade. Segundo a USEPA (2008), existe um movimento pela conscientização da busca por novos conceitos de remediação, reabilitação e revitalização, com viés mais sustentáveis para as empresas de remediação e gestores de empreendimentos privados, onde na base desta discussão estão também o viés econômico e social, completando a base da sustentabilidade.

Segundo as Boas Prática de Projetos para remediação verde da USEPA (2008), existem não só as preocupações com as mudanças climáticas, e emissões de GEE (Gases do Efeito Estufa), com o crescimento de projeto com uso de energias mais sustentáveis, mas também a preocupação com outros temas como uso sustentável da água e reuso de subprodutos da remediação verde. No estudo publicado na SuRF, indicava-se ser possível uma escolha racional da técnica de remediação mais sustentável, onde relacionava as técnicas de remediação, o custo energético envolvido e os indicadores de sustentabilidade (ex. volume de CO² emitidos por estimativa de energia elétrica usada pela técnica de remediação).

Através dos dados levantados do Departamento de Energia da USEPA, pode-se evidenciar na Tabela 4, as técnicas de remediação que consomem mais energia, e deixando claro as projeções de uso de energia a longo prazo. Além disso, durante o levantamento da USEPA, foi possível evidenciar na Tabela 5, a estimativa de emissões atmosféricas, com o uso destas técnicas.

Tabela 4- Estimativa de consumo de energia por tipo de tecnologia de remediação empregada

Tecnologia	Estimativa de energia Média anual (kWh*10³)	Estimativa do total de energia em uso entre 2008-2030 (kWh*10³)
Bombeamento e tratamento	489,607	11,260,969
Dessorção térmica	92,919	2,137,126
Extração multifásica	18,679	429,625
Intrusão de ar	10,156	233,599
Extração de vapor do solo	6,734	154,890
Total	618,095	14,216,209

Fonte: Adaptado de USEPA, 2008.

Tabela 5 – Estimativa de emissão de CO₂ por tipo de remediação empregada.

Tecnologia	Estimativa de emissão de CO₂ Média anual (Tonelada métrica)	Estimativa do total de emissão de CO₂ entre 2008- 2030 (Tonelada métrica)
Bombeamento e tratamento	323,456	7,439,480
Dessorção térmica	57,756	1,328,389
Extração multifásica	12,00	276,004
Intrusão de ar	6,499	149,476
Extração de vapor do solo	4,700	108,094
Total	404,411	9,301,443

Fonte: Adaptado de USEPA, 2008

O Departamento de Energia da USEPA (DOE) estimou que para cada 1kWh gerado, são emitidos 0,00062 toneladas de CO₂, nos Estados Unidos. Comparando o fator de emissão dos Estados Unidos com o do Brasil, onde segundo o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação diz que, para cada 1000 kWh, são emitidos 0,00035 toneladas de CO₂, podemos estimar que para o uso destas técnicas, que demanda energia elétrica no processo de remediação no Brasil, haveria uma emissão de CO₂ um pouco maior que a metade do que é emitido nos Estados Unidos, logo, observaríamos um menor custo com energia utilizando estas tecnologias.

No entanto, deve-se considerar que o objetivo sustentável de um projeto de remediação, deve estar associado às metas do empreendimento, estar em conformidade com um sistema de gestão ambiental, legislações e procedimentos internos, e, estar associado às preocupações e anseios dos *stakeholders* (CL:AIRE, 2021).

Pensando nestas boas práticas, a CL:AIRE (2021) publicou no Fórum da SuRF (Fóruns de Remediação Sustentável) os 15 indicadores de sustentabilidade, com o objetivo de melhor direcionar a escolha das tecnologias de remediação com maior potencial sustentável. Assim, foram apresentados no Fórum os 15 indicadores de sustentabilidade aplicáveis a remediação de áreas contaminadas, como mostrado nas Tabelas 4 a 6.

Tabela 6 – Indicadores Ambientais de Sustentabilidade aplicados à remediação sustentável de áreas contaminadas e seus potenciais benefícios.

Indicadores ambientais	Potenciais Benefícios
Ar	Redução da emissão de CO ₂ Redução de outros gases de efeito estufa (por exemplo: NOx, SOx, VOCs) Redução da emissão de particulados (PM2.5, PM10)
Águas subterrâneas e superficiais	Prevenir vazamentos e derramamentos Minimizar liberação de contaminantes por lixiviação Prevenir contaminação cruzada em poços
Solo	Minimização de emissões para o solo Desenvolver função do solo
Ecologia	Manter ou desenvolver a biodiversidade Controlar ou erradicar plantas invasoras
Recurso naturais e resíduos	Redução de uso de água Redução do uso de recursos naturais Redução do uso de combustíveis fósseis Redução na produção de resíduos Aumento do reuso de resíduos

Fonte: Adaptado de CL:AIRE, 2021.

Tabela 7 – Indicadores Sociais de Sustentabilidade aplicados à remediação sustentável de áreas contaminadas e seus potenciais benefícios.

Indicadores sociais	Potenciais Benefícios
Segurança e saúde humana	Práticas de trabalho seguras
Ética e equidade	Conformidade regulatória Envolvimento da comunidade Avaliação de impacto de igualdade
Vizinhança e localidade	Minimizar os impactos de odor, ruído e poeira Minimizar o tráfego e perturbação em áreas residenciais
Comunidade e envolvimento da comunidade	Efetiva comunicação com a comunidade local Engajamento dos stakeholders na tomada de decisão
Incertezas e evidência	Coleta de dados otimizada

Fonte: Adaptado de CL:AIRE, 2021.

Tabela 8 – Indicadores Econômicos de Sustentabilidade aplicados à remediação sustentável de áreas contaminadas e seus potenciais benefícios.

Indicadores econômicos	Potenciais Benefícios
Custos e benefícios econômicos diretos	Redução de custo, evitar desperdícios Otimizar coleta de dados Obtenção da solução certa na primeira vez
Custo e benefícios econômicos indiretos	Conformidade regulatória Práticas de trabalho seguras
Emprego e capital de emprego	Habilidade e treinamento Emprego local
Custos e benefícios econômicos induzidos	Benefícios econômicos externos
Vida útil e flexibilidade do projeto	Mitigação das mudanças climáticas Controle institucional de longo prazo

Fonte: Adaptado de CL:AIRE, 2021

5. MÉTODOS

De forma a atingir os objetivos definidos neste estudo, os métodos utilizados são:

- Pesquisa bibliográfica em literatura nacional e internacional: artigos científicos, teses, dissertações, relatórios técnicos, livros e trabalhos de congressos. Para tanto, as seguintes bases de dados e/ou plataformas de pesquisa foram utilizadas: Periódico Capes, Scielo, Google acadêmico e Science Direct;
- Consulta e compilação de informações em relatórios de investigação e remediação elaborados por empresas de consultoria ambiental para a área de estudo;
- Compilação em planilhas excel e tratamento de dados dos resultados analíticos da água subterrânea ao longo de 12 anos;
- Compilação de informações acerca dos custos de todo o processo de gerenciamento de áreas contaminadas da área de estudo.

6. ESTUDO DE CASO

Todas as características do site em discussão neste estudo de caso, são informações advindas de vários relatórios de consultorias ambientais, que executaram etapas do gerenciamento da área contaminada.

6.1. Características do local

A área está localizada no Estado de São Paulo, próxima a condomínios residenciais de alto padrão e indústrias de grande porte. A área de estudo possui tem 54.000 m². A delimitação da área é apresentada na Figura 08.

Em virtude de mudança de uso da área em 2009, de oficina de manutenção pesada para área desativada, ou seja, sem uso atual, foi elaborado um relatório de avaliação ambiental preliminar para verificação da existência de contaminação, onde foi constada a presença de áreas suspeitas de contaminação por solventes clorados.

Figura 8 – Mapa de localização da área do caso real



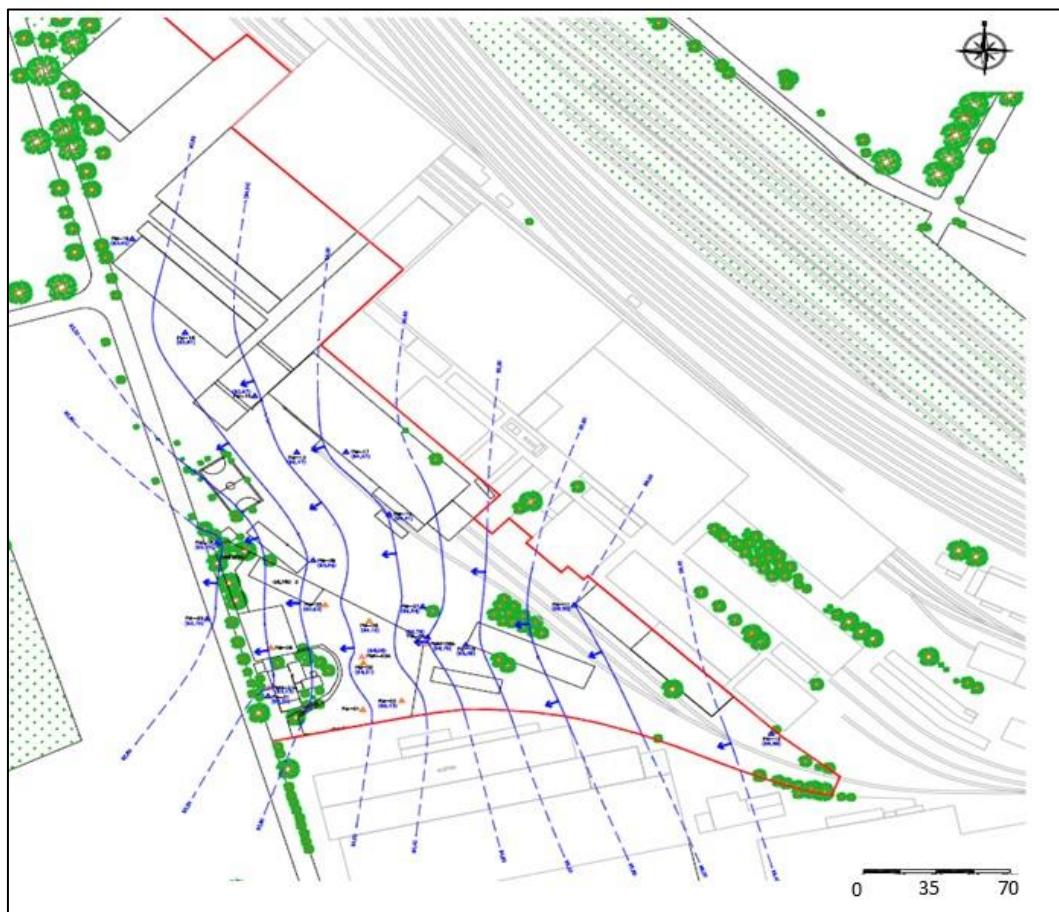
Fonte: própria autora.

6.2. Contexto geológico e hidrogeológico da área

A área de estudo encontra-se inserida em região de ocorrências de depósitos de sedimentos inconsolidados que compõem a calha do Rio Tietê. Estes sedimentos são constituídos por seixos, areias finas a grossas, com níveis de cascalhos, lentes de material silto-argiloso e presença de matéria orgânica (IPT, 1981; ALMEIDA, 2019).

Localmente, a partir das descrições de sondagens, a consultoria técnica identificou a presença de um aquífero livre, com ocorrência de sedimentos argilo-siltosos variando para argilo-arenosos. O nível d'água na área varia, em média, de 2,38 m a 7,25 m de profundidade. Como mostrado no mapa potenciométrico da Figura 09, o sentido preferencial do fluxo da água subterrânea é para oeste, ou seja, em direção ao Rio Tietê que fica próximo à área de estudo. A velocidade média da água subterrânea varia de 12,80 m/ano a 28,25 m/ano, onde a condutividade hidráulica da área varia de $5,80 \times 10^{-5}$ cm/s a $7,10 \times 10^{-5}$ cm/s.

Figura 9 – Mapa Potenciométrico da área em estudo



Fonte: Adaptada dos relatórios de consultoria ambiental.

6.3.Cenário de contaminação

As suspeitas de contaminação na área se deram pelo uso e ocupação de uma oficina de manutenção pesada que tinha com principal atividade a lavagem de peças e componentes mecânicos. Assim, como os solventes clorados fazem parte dos processos desta atividade, estas passaram a ser suspeitas de contaminação, tal qual que através das investigações confirmatória e detalhada passaram a ser classificadas como área contaminada.

Durante as atividades de investigação da área de estudo, foram coletadas amostras de solo e água subterrânea para as análises químicas de COV (Compostos Orgânicos Voláteis), HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) e TPH (Hidrocarbonetos Totais do petróleo). Os resultados analíticos das Substâncias Químicas de Interesse (SQIs) em solo e água subterrânea, em todas as etapas de gerenciamento de áreas contaminadas, foram comparados com os valores orientadores da CETESB: Decisão de Diretoria nº 195-2005-E (2005), nº

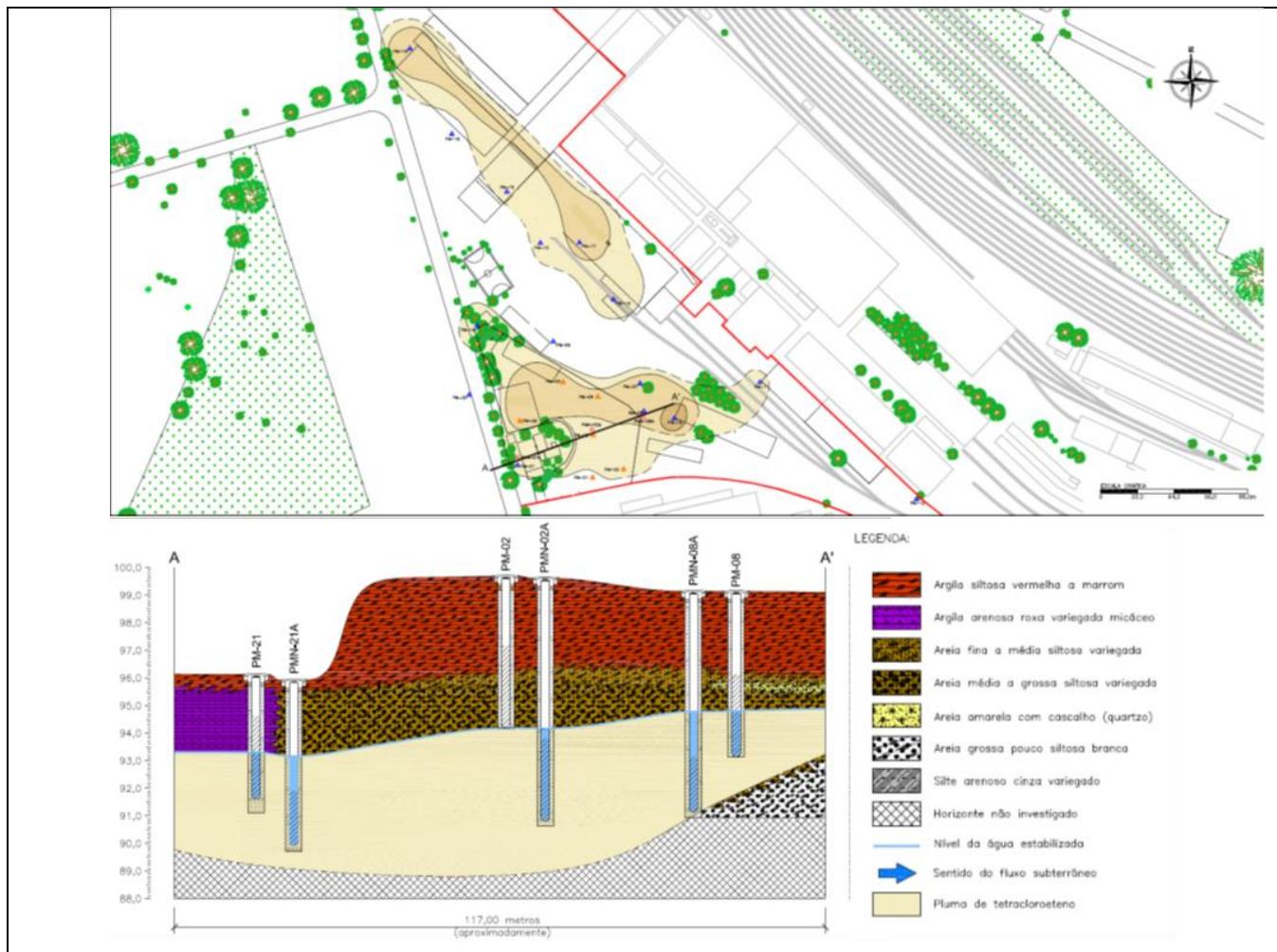
045/2014/E/C/I (2014) e nº 068/2016/E. Estas comparações dos resultados com listas destes três anos se deram porque as atividades ambientais na área iniciaram-se em 2010, permanecendo até os dias atuais.

A profundidade máxima de instalação de poços de monitoramento para a coleta de amostras de água e identificação de eventual fase livre foi de 10 m.

No solo, cuja amostragem foi realizada na zona não saturada, somente em uma sondagem que foram obtidas concentrações de metais (Antimônio, Bário, Chumbo e Cobre) acima dos valores orientadores. Já na água subterrânea, as SQIs que apresentaram concentrações acima dos valores orientadores da CETESB foram: cis-1,2-dicloroeteno, tetracloroeteno, tricloroeteno, cloreto de vinila, estireno, e os metais: alumínio dissolvido e total, bário Total, chumbo de total, cobalto dissolvido e total, ferro dissolvido e total, manganês dissolvido e total e níquel total e dissolvido.

A Figura 10 representa a disposição de uma pluma de contaminação de tetracloroeteno (PCE) em água subterrânea e uma seção hidrogeológica de 2011. Nesta última, pode-se observar a presença do contaminante a profundidade de 7 metros. A Figura 10 traz apenas um exemplo de como a maior pluma de SQI encontra-se disposta na área de estudo.

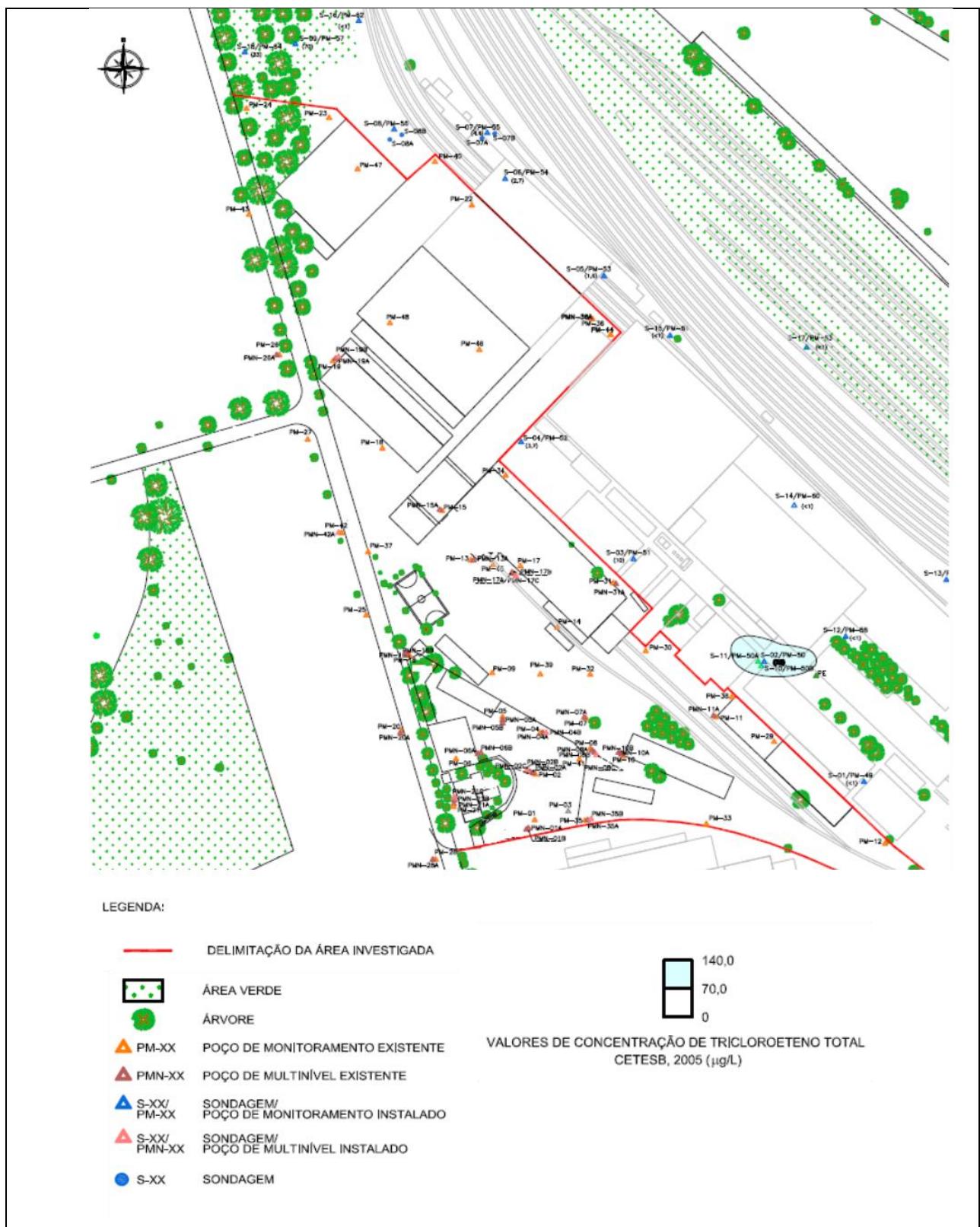
Figura 10 - Pluma de contaminação do tetracloroeteno em água subterrânea e a apresentação de uma seção hidrogeológica A-A'.



Fonte: Adaptada dos relatórios de consultoria ambiental.

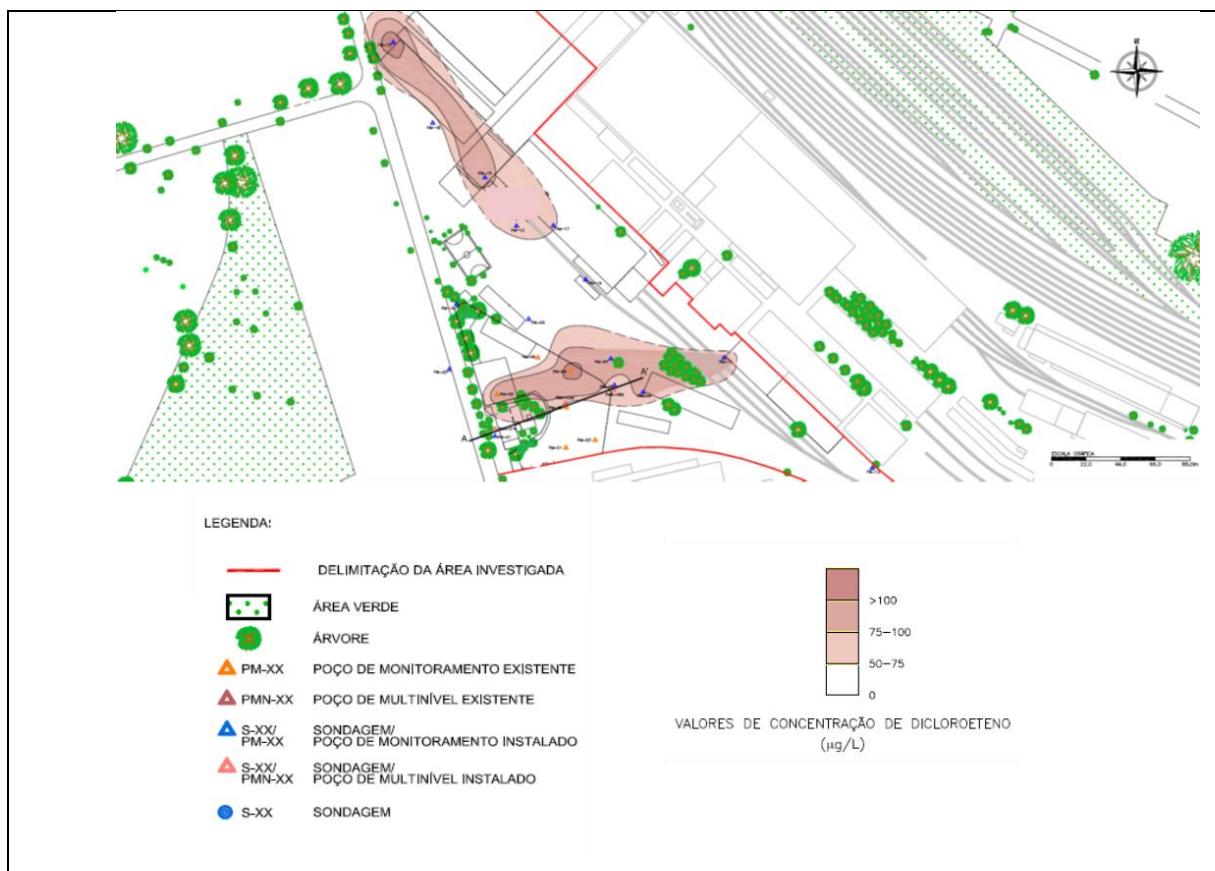
Ao analisar as disposições das plumas de contaminação da área nas Figuras 11 a 13 (compostos tricloroeteno, dicloroeteno e cloreto de vinila, respectivamente) em comparação entre si e com a pluma de tetracloroeteno (Figura 10) observa-se indicativos de que um possível processo de degradação do PCE esteja em evolução, em virtude da presença de pluma de contaminação de seus subprodutos de degradação, em poços com presença desta SQI, em 2011.

Figura 11 - Pluma de contaminação do tricloroeteno em água subterrânea.



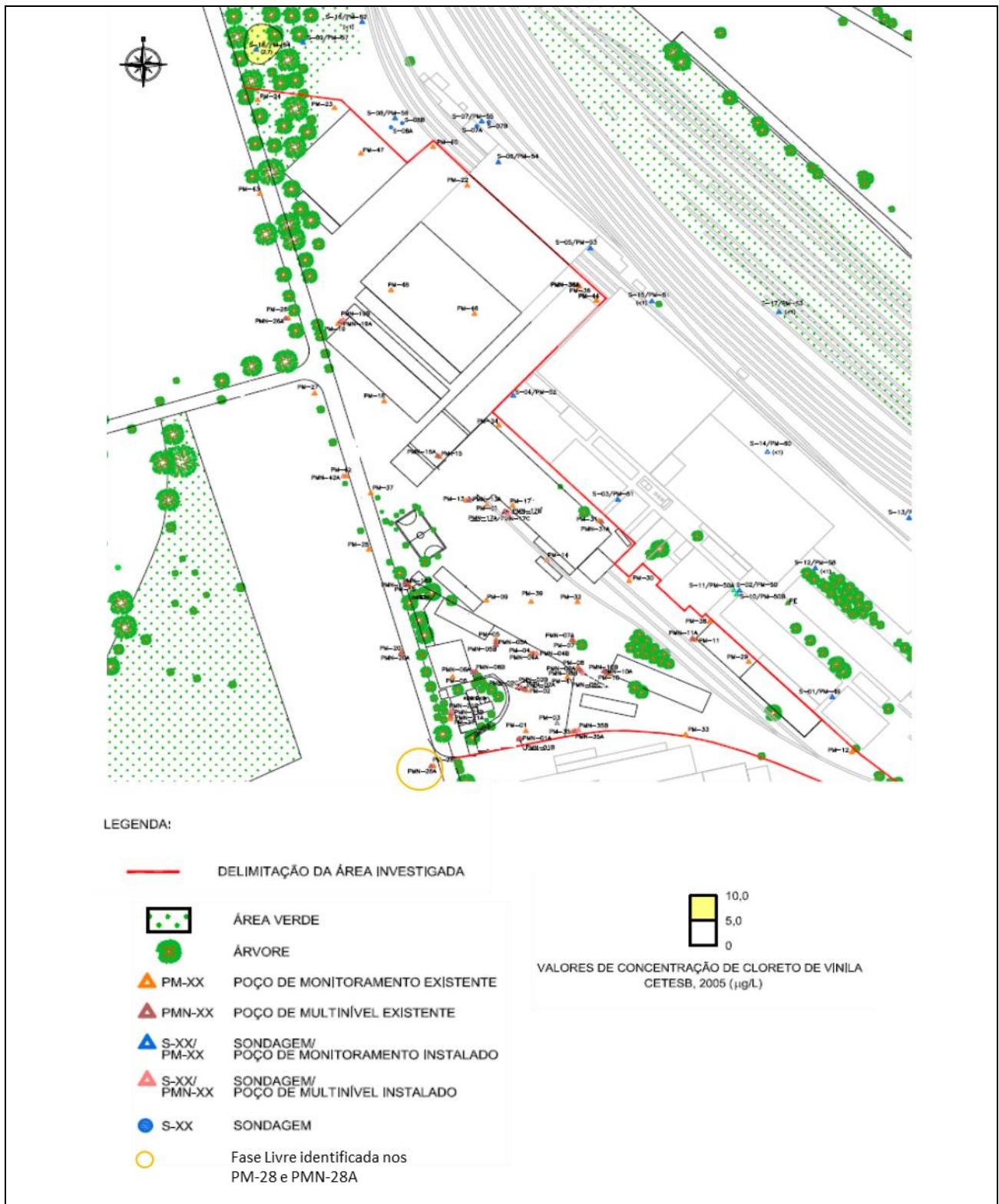
Fonte: Adaptada dos relatórios de consultoria ambiental.

Figura 12 - Pluma de contaminação do dicloroeteno em água subterrânea.



Fonte: Adaptada dos relatórios de consultoria ambiental.

Figura 13 - Pluma de contaminação do cloreto de vinila em água subterrânea.



Fonte: Adaptada dos relatórios de consultoria ambiental.

Como mostrado na Figura 13, no passado, dois poços de monitoramento (PM-28 e PMN-28A), localizados na região sul do terreno, já apresentaram película de fase livre.

Medições de intrusão de vapores de compostos orgânicos voláteis também foram realizadas em algumas instalações do empreendimento, através da amostragem ativa de vapores do solo, com a instalação de poços de amostragem de 1" de diâmetro e seção filtrante de 0,5 e 1,0 m, e *sub slab* (abaixo do piso de algumas instalações) com profundidade de 1,0 m. As amostras de vapores foram realizadas em 2 campanhas nos ambientes aberto e fechados. As SQIs analisadas são do grupo de COV, e os resultados foram comparados com os valores de intervenção da USEPA.

Os resultados evidenciaram que, no ambiente fechado, as concentrações de vapores estavam abaixo dos valores de intervenção. Para as amostras dos poços de monitoramento de vapores, em ambiente aberto, constatou-se concentrações acima dos valores de intervenção para clorofórmio (máxima de 2.288 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), benzeno (máxima de 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e tetracloroeteno (máxima de 39.796 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Para as amostras dos poços *sub slab*, constatou-se concentrações acima dos valores de intervenção para o tetracloroeteno (máxima de 43.525 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

6.4. Atividades de remediação na área

6.4.1. Oxidação química

Teste de tratabilidade em bancada

A consultoria ambiental realizou testes de bancada, em 2012, para a avaliação da eficácia da remediação por oxidação química, com a utilização de permanganato de potássio e persulfato de sódio como oxidante. O teste avaliou a capacidade de degradação de solventes clorados dissolvidos em água subterrânea.

Para o teste de tratabilidade foram realizadas 3 sondagens com trado: fora da pluma de PCE; no centro de massa da pluma de PCE e outra a montante do PM-33, último ponto com evidência de contaminação a montante da pluma de contaminação de PCE. Além disso foi coletada amostra de água subterrânea pelo método de baixa vazão em 08 poços de monitoramento para montagem dos frascos de análise e análise de parâmetros químicos e físico-químicos previamente as análises de tratabilidade.

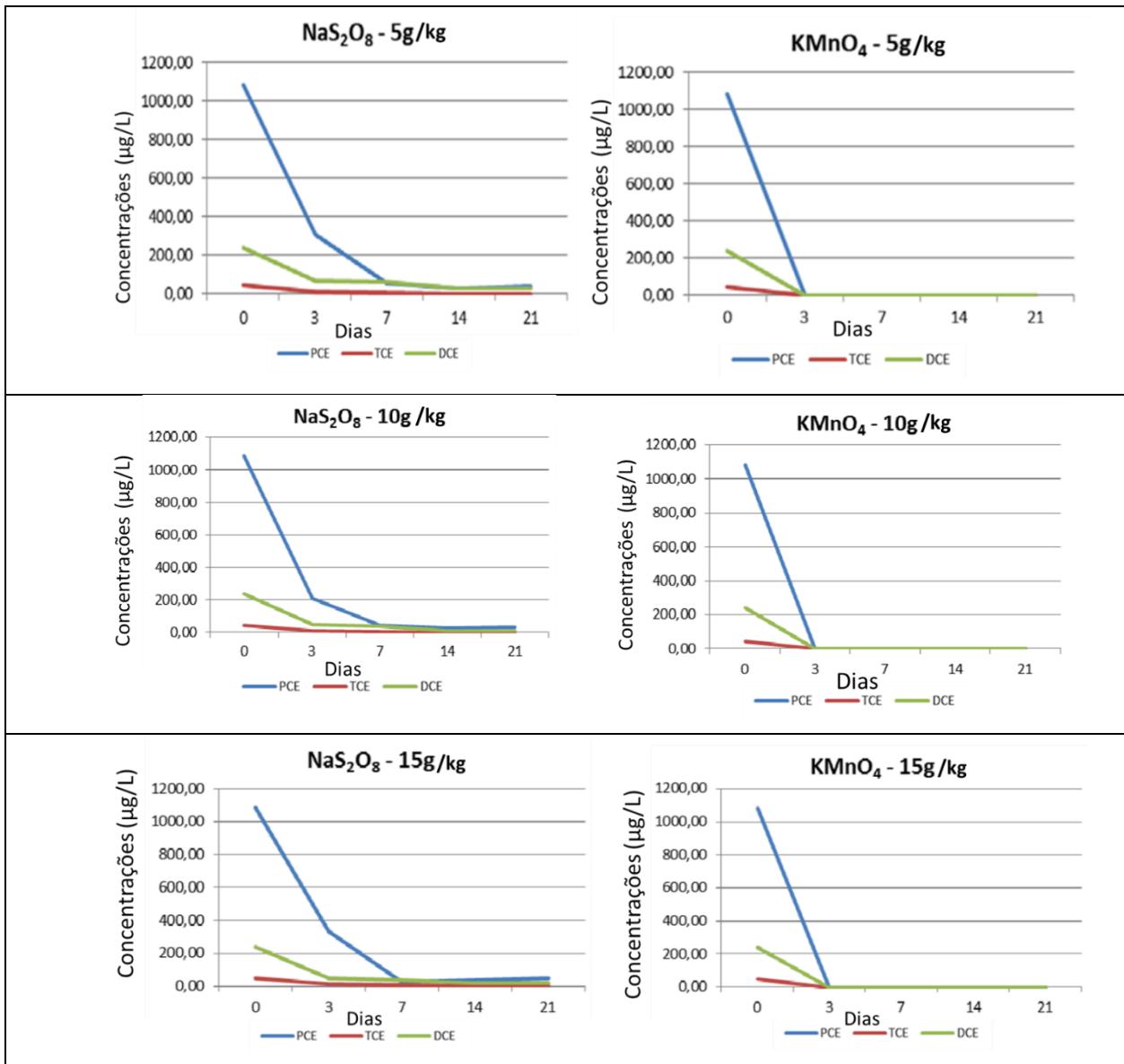
Para cada frasco de ensaio foi utilizada uma proporção de 1kg:1L de solo limpo e água contaminada. As amostras de água foram coletadas nas proximidades do centro de massa da pluma de PCE.

As amostras de água subterrânea dos poços foram analisadas para os COVs, etano e eteno, assim como, e as amostras de solo foram analisadas para o parâmetro de demanda de oxidante do solo (SOD).

Para a determinação da concentração de oxidante a ser utilizado, considerou-se a demanda de oxidante do solo (SOD), indicando uma concentração mínima de 5g/kg. Portanto, organizou-se 18 amostras de solo e água subterrânea, onde em 9 frascos foram adicionados o permanganato de potássio com hidróxido de sódio e os demais 9 frascos foram adicionados persulfato de sódio, cujas concentrações de oxidantes foram a seguinte: 5g/kg, 10g/kg e 15g/kg. As amostras foram analisadas em vários períodos: 3 dias, 7 dias, 14 dias e 21 dias após o início dos testes.

Os gráficos da Figura 14 mostram que a degradação dos contaminantes (PCE, TCE e Cis-1,2-DCE) por Permanganato de potássio foi mais rápida do que a reação com Persulfato de sódio. Em apenas 03 dias, as concentrações dos contaminantes ficaram abaixo do limite de detecção, independentemente da quantidade usada de Permanganato de potássio. Já com o Persulfato de sódio, observou-se o decaimento das concentrações apenas após 7 dias do início do teste, e mesmo assim ainda foi observado um efeito rebote, sugerindo que este oxidante já tivesse sido totalmente consumido.

Figura 14 - Gráficos da evolução na redução das concentrações de PCE, TCE e Cis-1,2-DCE por dia, frente ao tipo e quantidade de oxidante utilizado (Persulfato de Sódio e Permanganato de Potássio).



Fonte: Adaptada dos relatórios de consultoria ambiental.

Aplicação da oxidação no subsolo da área de estudo

Já em 2013, antes das injeções de oxidante na área, foram realizadas medições dos seguintes parâmetros físico-químicos na água subterrânea: oxigénio dissolvido, a condutividade elétrica, a temperatura, pH e potencial de oxidação-redução. A amostragem de água subterrânea para análises químicas das SQIs também foi realizada.

Considerando-se os dados obtidos no teste de tratabilidade, foi escolhido o oxidante permanganato de potássio. Os cálculos para a injeção foram realizados com a utilização de

planilha em excel, para determinação da quantidade de oxidante a ser aplicada. A planilha utilizada se baseia num modelo numérico que simula o transporte radial unidimensional de permanganato. Conforme o modelo matemático, assumiu-se que a injeção do fluido poderia ter uma vazão de 19 L/min, 10 h/dia e executada por 3 dias, onde alcaçaria um raio de influência de 5,2 m por cada ponto injetado. Porém, em campo, definiu-se usar uma vazão de injeção de 15L/min em 03 poços de injeção instalados no local.

A injeção de oxidante seguiu o método de cravação de ponteira acoplada às hastas metálicas, através da tecnologia de direct-push, onde cerca de 31.464 litros de solução de permanganato de potássio, com concentração média de 25g/L foram usados em toda a aplicação.

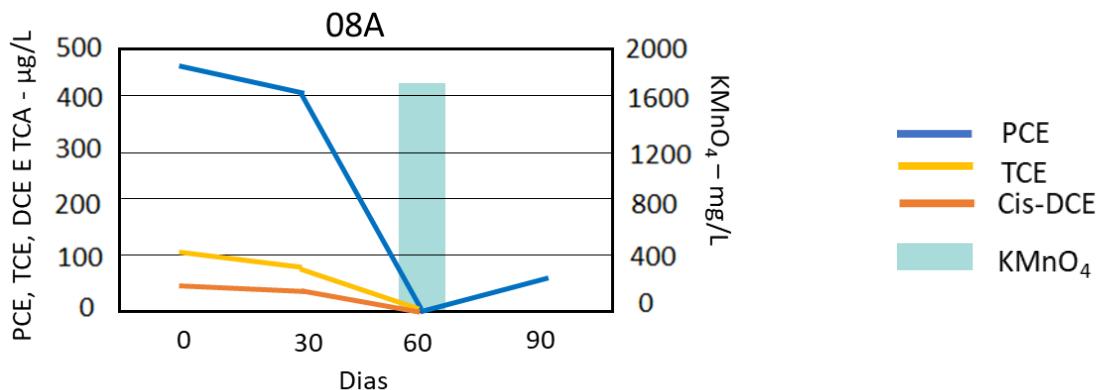
Para o monitoramento durante e após a injeção, foram selecionados 18 poços de monitoramento para análises químicas dos compostos orgânicos voláteis, incluindo PCE, TCE, DCE, Cloreto de Vinila, metais e concentração de permanganato de potássio, além de inspeção visual para verificação de mudança de cor devido ao oxidante usado.

As campanhas de monitoramento analítico da água subterrânea foram executadas em 03 meses consecutivos. Também, em um único mês foram executadas 03 sondagens para coleta de solo pelo método de direct push, variando a profundidade de 1 a 8 metros.

Os principais resultados observados na área são:

- esperava-se que a condutividade elétrica e o potencial de oxi-redução aumentassem à medida que se injetava o permanganato, contudo, observou-se que apenas o potencial redox aumentou durante e logo após a injeção.
- observou-se mudança de cor para alguns pontos monitorados, que variou de um tom rosa claro para púrpura.
- observou-se que a distribuição do oxidante não ocorreu de forma uniforme, principalmente em poços multiníveis profundos.
- Em 90 dias já possível observar um indício do efeito rebote, a partir dos resultados do PCE, cujas concentrações voltaram a aumentar no poço PM-08A (Figura 15).

Figura 15 – Concentração de PCE, TCE e DCE após a injeção de KMnO_4 , no período de 12 meses.



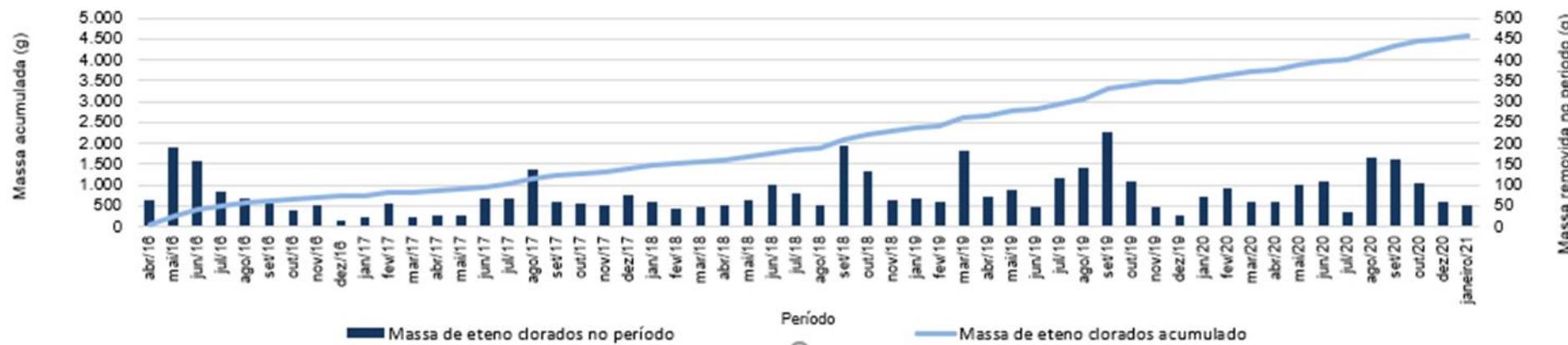
Fonte: Adaptada do relatório de consultoria ambiental.

6.4.2. Extração multifásica - MPE/Barreira hidráulica

Após a realização de remediação, por oxidação, as concentrações das SQIs voltaram a aumentar, chegando a valores superiores aos orientadores. Assim, de modo a conter o avanço da pluma de solventes clorados na área, foram instalados 3 sistemas de extração multifásica no formato de barreira hidráulica, constituídos por 3 linhas independentes, sendo cada uma com 27 poços de bombeamento. A água bombeada era direcionada para tanques de acúmulo e posteriormente para sistemas de filtragem em 02 colunas de carvão ativado. A água tratada era reinjetada a montante dos poços de extração. O sistema de remediação operou por um período 7 anos, sendo que após a paralisação do bombeamento, foi mantido apenas o monitoramento analítico da água subterrânea, de modo a acompanhar as concentrações de PCE, TCE e Cis-1,2-DECE.

Mesmo usando a barreira hidráulica como medida de contenção da pluma de fase dissolvida de solventes clorados, houve remoção de massa de solventes clorados, com uma massa de 4500 g acumulada no último mês de operação, como mostrado no gráfico da Figura 16

Figura 16 - Massa de organoclorados removidos pelo sistema da barreira hidráulica em fase aquosa contaminada.



Fonte: Adaptada dos relatórios da consultoria ambiental.

7. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO APLICADAS A ÁREA

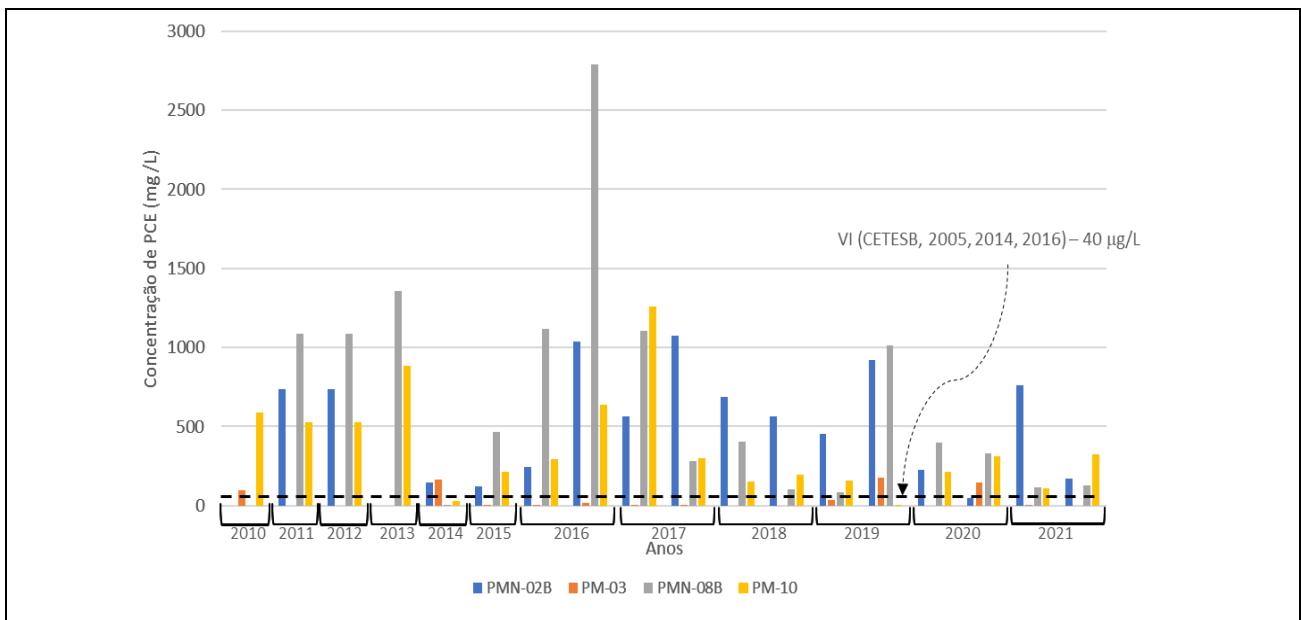
Considerando as técnicas empregadas no site, oxidação química e MPE (barreira hidráulica), observou-se pouca efetividade na remoção dos contaminantes, que, também, pode estar relacionada às lacunas da etapa de investigação, mesmo com a aplicação de diferentes técnicas de remediação.

Comparando as concentrações das substâncias químicas de interesse, ao longo de 12 anos (Figuras 17 a 20), observa-se que os valores diminuíram, porém, nota-se um efeito rebote das concentrações de contaminantes depois da oxidação e oscilações durante a operação do MPE. Os aumentos nas concentrações são resultados do fenômeno chamado “retrodifusão”, ou como é conhecido o termo em inglês, de *back-diffusion*, que ocorre quando uma massa de contaminante ainda aprisionada em forma de gotícula ou massa sorvida (em minerais e matéria orgânica), volta a ser liberada para a água subterrânea (AYRAL-CINAR; DEMOND, 2017; AYRAL-ÇINAR; DEMOND, 2020; VIEGAS, 2020). Na área de estudo, por exemplo, verifica-se que a concentração de PCE no poço PMN-08B (Figura 17), mesmo depois da aplicação da oxidação química, por volta do ano 2013, ocorreu uma redução inicial de PCE, no entanto, 2 anos depois, as concentrações voltaram a aumentar.

Contudo, ao analisar sob o ponto de vista simples do processo de degradação estimulado pela técnica escolhida, ainda se percebe uma degradabilidade dos contaminantes no meio, mesmo que não pela eliminação completa.

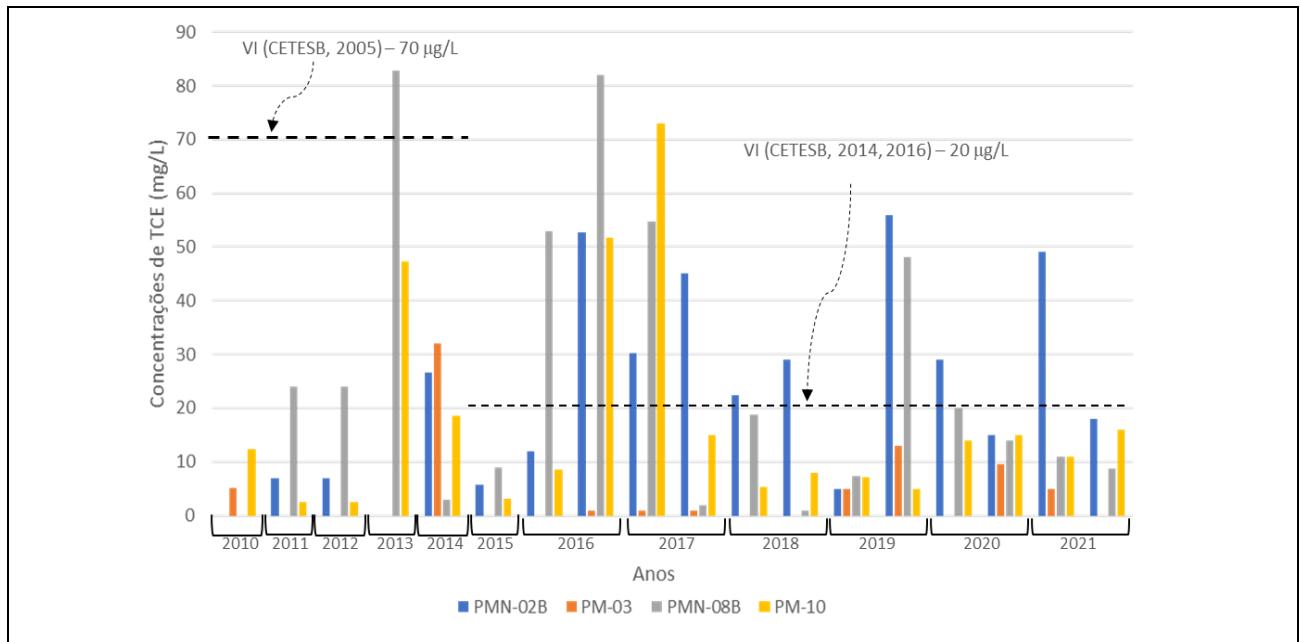
Comparando os gráficos das Figuras 17 a 20, onde são mostradas as evoluções das concentrações de PCE, TCE e Cis-1,2-DCE em função do tempo em três poços de monitoramento (PMN-02B, PM-03, PMN-08B e PM-10), é possível observar que para um mesmo poço ocorre a redução de massa de um composto primário (PCE), e aumento crescente de compostos que podem ser seu subproduto (TCE, DCE) no processo de decloração redutiva. Este efeito pode ser evidenciado no poço PMN-02B, onde no ano de 2014, verificar-se que a concentração de PCE está em processo de redução (Figura 18), e no mesmo período observa-se um pequeno aumento de TCE (Figura 18) e uma aumento pronunciado da concentração de DCE (Figura 19).

Figura 17 – Gráfico de concentração de tetracloroeteno (PCE) no tempo.



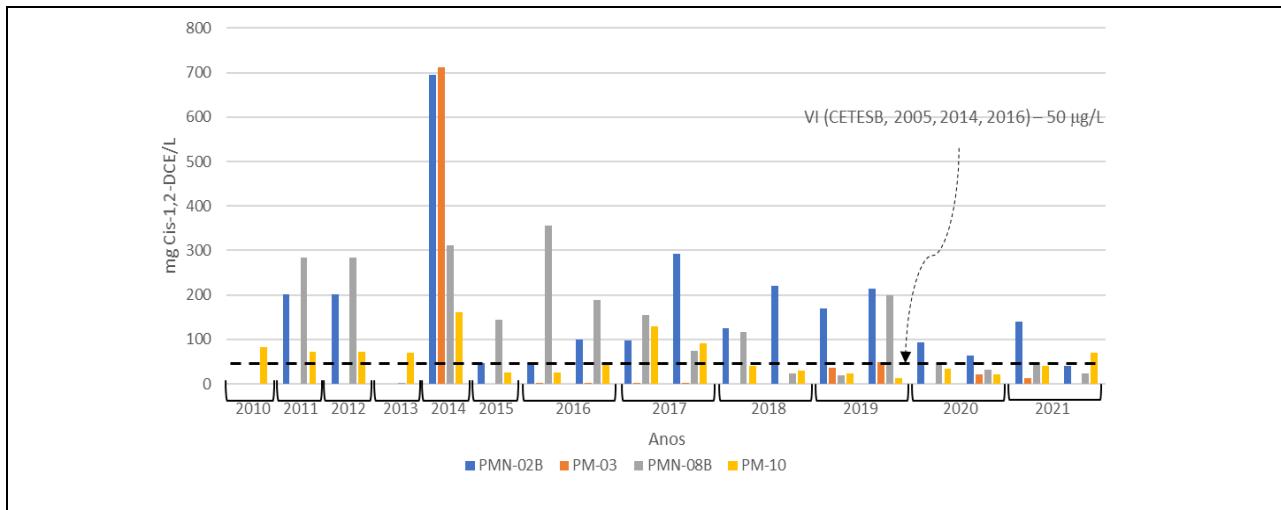
Fonte: Adaptada dos relatórios da consultoria ambiental.

Figura 18 – Gráfico de concentração de Tricloroeteno (TCE) no tempo.



Fonte: autoria própria.

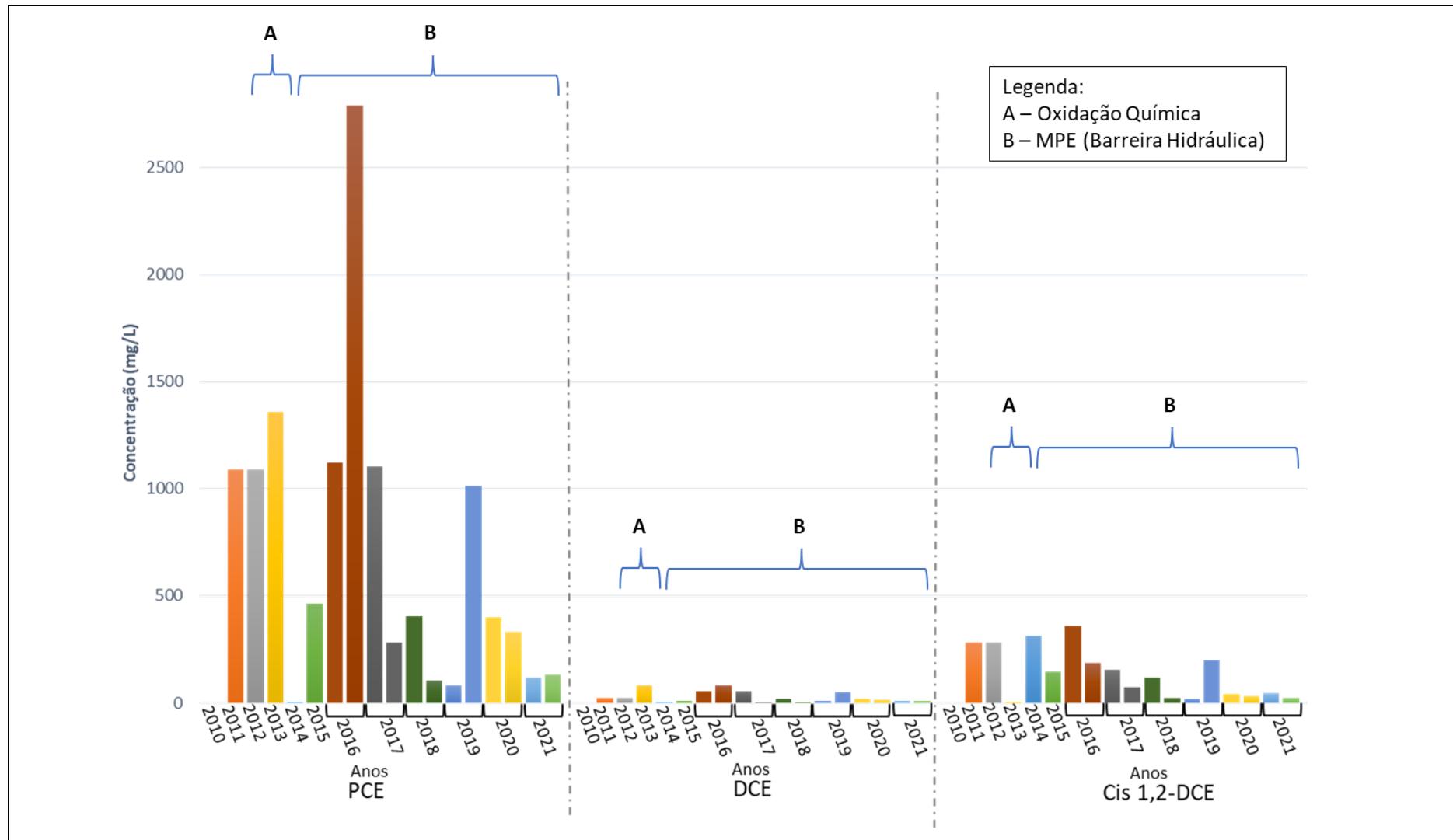
Figura 19 – Gráfico de concentração de Cis-1,2-dicloroeteno no tempo.



Fonte: autoria própria.

Quanto à eficiência da técnica oxidação química, verifica-se que após a sua aplicação, houve um aumento nas concentrações dos solventes clorados. Estudos com permanganato em teste de bancada e em campo, para tratar compostos orgânicos, como o de Thomson (2008), já mostraram que se pode haver a precipitação de óxidos de manganês, que acabam ocasionando a obstrução dos poros. No estudo de Thomson (2008), referente a aplicação do oxidante em campo, também foi observada um aumento da massa de todos os compostos de interesse após 4 anos de injeção. Ainda, a ocorrência de DNAPL e fase sorvida, como ocorre na área de estudo, acaba sendo uma limitação para a técnica de oxidação química (GILBERT, 1987; VALDERRAMA, 2009).

Figura 20 – Gráfico de concentração de PCE, TCE e Cis-1,2-dicloroeteno observados no poço PMN-08B ao longo do tempo.



Fonte: autoria própria.

Considerando todas as técnicas indicadas como favoráveis à aplicação em sites contaminados por solventes clorados, por se tratar de DNAPL, esperava-se que a técnica de remediação por extração multifásica se mostrasse pouco eficiente. No entanto, não é o que se evidencia na Figura 20, onde observa-se uma redução notável sobre as concentrações principalmente de TCE e DCE. Isto pode estar relacionado aos altos valores de pressão de vapor destes compostos em comparação ao PCE, favorecendo, assim, maior volatilização, uma vez que o próprio vácuo do MPE impulsiona mais este processo de partição da fase líquida para vapor.

Contudo, também é importante ressaltar, que após o desligamento do sistema MPE, a consultoria indicou a realização de monitoramentos para avaliar se ainda ocorrerá a retrodifusão no futuro, ou seja, um aumento das concentrações das SQIs.

Além de tudo é importante ressaltar que uma boa investigação poderia apontar melhor as heterogeneidades da área, a distribuição das concentrações das substâncias químicas de interesse da área, ocorrência e distribuição do DNAPL em fases livre e retida. Isto permitiria direcionar melhor remediação. Para a área de estudo, também poderiam ser aplicada técnicas conjugadas para maior rapidez na diminuição das massas de contaminantes.

8. TEMPO DE EXECUÇÃO E CUSTOS COM GERENCIAMENTO DE ÁREA CONTAMINADA

O processo de gerenciamento de áreas contaminadas, na área de estudo, se iniciou em 2010 com as atividades de investigações confirmatória e detalhada. Esta etapa, que envolve o conhecimento do meio físico e da distribuição da contaminação e as suas formas de ocorrências (fase dissolvida, vapor, residual/retida e sorvida), teve um custo de aproximadamente R\$ 660 mil reais. A partir daí, planos de intervenção e a implementação de remediação foram executadas ao longo dos anos. Anteriormente à implementação da remediação, realizou-se um estudo de intrusão de vapores, para que pudesse embasar melhor a ações corretivas para a área. O monitoramento dos vapores foi executado em 1 mês, onde se obteve-se um custo de aproximadamente R\$756.900,00.

Um ano após a avaliação de intrusão de vapores e a confirmação da ocorrência de substâncias químicas acima dos valores orientadores, foi proposta pela consultoria ambiental a realização de oxidação química para a redução das concentrações das SQIs. O processo de remediação por oxidação com a injeção do oxidante permanganato de potássio ocorreu por 3

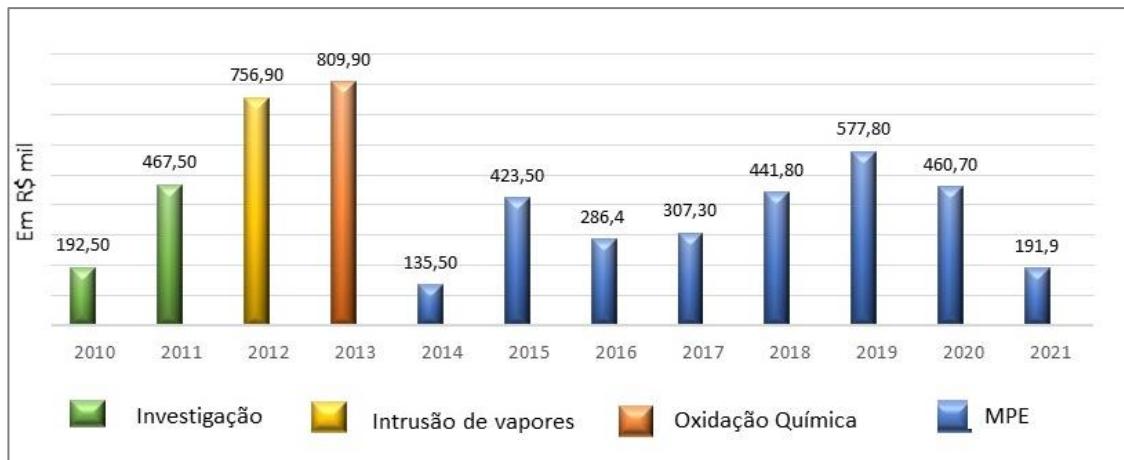
meses gerando um custo de aproximadamente R\$809.900,00, que envolveu a aplicação e monitoramento analítico da água subterrânea.

Contudo, 2 anos após a oxidação, foi elaborado um novo plano de intervenção com a proposta de instalação do sistema de remediação por extração multifásica, porém, em uma configuração que funcionasse como barreira hidráulica. O objetivo foi conter o deslocamento da pluma de contaminação, que ainda persistia na área. A barreira hidráulica permaneceu ativa por mais de 7 anos e teve um custo de aproximadamente R\$ 3,0 milhões de reais. Este valor compreendeu instalação e operação dos sistemas de remediação, além do monitoramento analítico das águas subterrâneas.

Como pode-se observar no gráfico da Figura 21, os custos com remediação se estenderam por muitos anos, e mesmo assim, ainda tem ocorrência de concentrações de SQIs acima dos valores orientados, como discutido no item anterior. Pode-se, então dizer, que os recursos do empreendedor, responsável pelo passivo, talvez, não tenham sido bem empregados. Isto, porque os recursos poderiam ter sido melhor investidos nas etapas de investigação, na delimitação vertical da contaminação, melhor compreensão das complexidades envolvidas como: uma questão geológica, interação dos contaminantes, outras possibilidades de fontes externas, etc., que poderiam conduzir nas melhores ações corretivas para a área, seja nas escolhas de tecnologias de remediação e no melhor dimensionamentos delas, seja em medidas institucionais.

Observa-se, também, que foi gasto um valor muito expressivo em ensaios e investigação, sem muito direcionamento técnico. E apesar dos bons resultados observados com operação do sistema MPE, foram necessários longos anos para que as concentrações diminuíssem, ou seja, houve um gasto intenso ao longo de 12 anos com técnicas pouco eficazes ou mal dimensionadas.

Figura 21 – Gráfico de tempo e custo de execução de todo o gerenciamento da área durante um período de 12 anos.



Fonte: Autoria própria.

Ainda, com base no levantamento das técnicas de remediação neste trabalho, observa-se que mesmo com o alto valor gasto com a oxidação química, obteve-se um resultado relativamente satisfatório para o tempo em que foi empregado. Contudo, se houvesse a oportunidade de realizar outros tipos de técnicas de investigação, para além do que já foi utilizado até o momento, o direcionamento seria para uma técnica mais agressiva e de menor tempo de execução.

9. IMPACTOS SÓCIOECONÔMICO PARA AS EMPRESAS

Para alguns empreendimentos, relacionar a viabilidade econômica (receita e custos) com a mitigação dos impactos de suas atividades, e ao mesmo tempo ser capaz de obter bons financiamentos, bons contratos de venda ou locação, bom relacionamento com a vizinhança, além dos órgãos ambientais, não é uma tarefa simples. Além disso, de acordo com o Boletim Responsabilidade Social e Ambiental do Sistema Financeiro do Banco do Brasil (2011), após o estabelecimento de critérios socioambientais para financiamento de grandes projetos, a análise destes investimentos de longo prazo, vem se tornando um padrão para os bancos e investidores.

De acordo com o Guia Prático para Elaboração e Implementação de Política de Responsabilidade Socioambiental da Federação Brasileira de Bancos – FREBABAN (2015), os bancos fazem uma busca por todos os tipos de impactos que uma atividade possivelmente poderia gerar, antes da liberação de um crédito para investimento, como: analisar se existem questões com poluição e contaminação, ausência de licenciamento ambiental, áreas

contaminadas ou embargadas pelo tipo de contaminação, interferência em terras indígenas e quilombolas.

Durante a auditoria dos bancos, é verificado através de um *check list*, todos os impactos causados pelo empreendimento, verificando também aqueles socioeconômicos devido a existência de áreas contaminadas sob gerenciamento como: a existência de financiamentos em áreas próximas para fins imobiliários, ganhos no mercado com as ações do empreendimento em alta com a renovação de licenças e concessões com o governo federal, dentre outros impactos. (FEBRABAN, 2015)

A área de estudo contaminada se encontra desativada, porém outros ambientes deste local puderam ser aproveitados junto a outras indústrias, com uso administrativo.

Fato é que, atualmente, a empresa não conseguiu finalizar a remediação neste local e não deu a ele um uso produtivo, com lucros. Sugiram algumas oportunidades de repasse da área, porém, sempre existiu a necessidade de apresentar as ações de remediação executadas e seus resultados, o que naturalmente gera uma insegurança em qualquer interessado no local.

Contudo, além do impacto econômico evidenciado acima, um dos impactos mais relevante de todos é o impacto a qualidade de vida dos cidadãos, uma área contaminada reflete diretamente sobre esse tema, pois segundo a Lei nº 6.938/1981, que versa sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, reconhece que o meio ambiente é um bem de interesse comum e que todos tem o direito de ter condições de vida saudável, além de ecologicamente equilibrada.

Segundo a Programa Nacional de Áreas Contaminadas do Brasil (2020), falta uma base mais robusta de levantamentos e estudos das áreas contaminadas brasileiras, pois ainda pouco se entende sobre o potencial do impacto destas áreas sobre a saúde, meio ambiente e economia.

Com relação à área de estudo, existe a possibilidade de reversão desta visão caótica dos impactos e pensar em soluções como a questão da sustentabilidade. Algumas ações de sustentabilidade poderiam contribuir para voltar o foco para área contaminada com uma outra visão de oportunidades. Por exemplo, é possível fazer um marketing verde mesmo falando de uma remediação de área contaminada.

As ações de sustentabilidade podem ser realizadas gradualmente pelo empreendimento, pois é necessária uma conscientização da alta direção de um empreendimento para que realmente funcione.

Com relação as técnicas empregadas no site deste estudo, acredita-se que foram pouco sustentáveis, porém existem oportunidades simples de melhoria que poderiam ter sido aplicadas, como:

- Avaliação de uso de laboratório móvel para execução das análises químicas durante os monitoramentos semestrais;
- Utilização de Telemetria de dados de monitoramento de NA e outras propriedades físico-químico da água subterrânea;
- Uso de fontes renováveis de energia, como a energia solar nas estações de bombeamento e/ou tratamento;
- Monitoramento remoto dos equipamentos para redução de emissão de CO₂, pela minimização de uso de transportes a diesel para locomoção de equipamentos e equipes;
- Execução de investigação em alta resolução para compreensão melhor sobre as heterogeneidades do meio, e compreensão da distribuição e transporte dos contaminantes.

10. CONCLUSÕES

De fato, pode-se concluir que através da análise crítica dos resultados de eficiência, custo e tempo observados para cada técnica aplicada ao longo de 12 anos, foi possível avaliar que houve uma efetividade na redução das concentrações, porém não o suficiente para que chegassem aos níveis aceitáveis, e que não gerassem riscos tanto à saúde humana, quanto aos bens a proteger. Portanto, nenhuma das técnicas aplicadas apresentaram solução de forma definitiva, o que gerou alguns impactos para o empreendimento não só ambientais, mas também socioeconômico.

Para um empreendedor é importante, primeiramente prevenir e evitar a ocorrência de acidentes com contaminantes. Quando já existe um passivo ambiental e o processo de gerenciamento já se encontra na etapa de remediação, é importante avaliar a necessidade de retornar à investigação, com levantamentos em alta resolução, e assim reavaliar as técnicas de tratamento, optando também por novas técnicas de remediação, que não sejam apenas as convencionais, e até mesmo o uso conjugado entre mais de uma. Isto refletiria em ações mais efetivas, de curto a médio prazo, e talvez reduzindo o custo final para o empreendedor.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, V. V. DE. Projeto materiais de construção metropolitana de São Paulo: estado de São Paulo / Organizadores Vidyā Vieira de Almeida, Roberto Loreti Jr. São Paulo: CPRM, 2019. 106 p.

API - INSTITUTO AMERICANO DE PETROLEO. Protocolo Técnico para Avaliação da Atenuação Natural do MTBE, 2007, [acessado em 30/08/2021](#)

AYRAL-ÇINAR, D.; DEMOND, A. H. Accumulation of DNAPL waste in subsurface clayey lenses and layers. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 229, n. November 2019, p. 103579, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103579>>.

AYRAL-CINAR, D.; DEMOND, A. H. Effective diffusion coefficients of DNAPL waste components in saturated low permeability soil materials. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 207, n. September, p. 1–7, 2017.

BAIRD, COLLIN. Química Ambiental. Bookman., 2011. 844p.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. Boletim Responsabilidade Social e Ambiental do Sistema Financeiro. Ano 6º, Nº 54, março, 2011.

BRASIL. LEI Nº 6.938 - Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. 1981

COOKSON, JT. Bioremediation engineering: design and application. McGraw-Hill, pp 525.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, Projeto CETESB – GTZ cooperação Técnica Brasil-Alemanha. 2001.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Valores Orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo, 2014.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo, 2020.

CL:AIRE. CONTAMINATED LAND: APPLICATIONS IN REAL ENVIRONMENTS. Sustainable Management Practices for Management of Land Contamination. Chiltern House, Haddenham Business Centre, Thame Road, Haddenham, Buckinghamshire. 2021

CUNHA, A.S.; BERTOLO, R.S. Aplicação da técnica de oxidação química in situ com permanganato de potássio para a remediação de um aquífero raso contaminado por solventes clorados. 2012. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

ESTCP. Environmental Security Technology Certification Program. TECHNOLOGY STATUS REVIEW IN SITU OXIDATION. Novembro, 1999.

ESTCP. Environmental Security Technology Certification Program. Critical Evaluation of State-of-the-Art In Situ Thermal Treatment Technologies for DNAPL Source Zone Treatment ESTCP Project ER-0314. Janeiro, 2010.

FEDERAÇÃO BRASILEIRA DOS BANCOS – FEBRABAN. Guia Prático para Elaboração e Implementação de Política de Responsabilidade Socioambiental. Junho, 2015.

FEDERAÇÃO BRASILEIRA DOS BANCOS – FEBRABAN. Levantamento de Indícios de Contaminação (LIC). XVIII COBREAP, MG, 30.09.15.

FLORES, A.V. et al; Organoclorados: um problema de saúde pública. Ambiente & Sociedade – Vol. VII nº. 2. São Paulo, 2004.

FRTR. Disponível na internet. https://frtr.gov/matrix/pdf/Excavation_and_Off-Site_Disposal.pdf - acessado em 05/09/2021.

FRTR. Disponível na internet. <https://frtr.gov/matrix/Soil-Vapor-Extraction/> - acessado em 05/09/2021

GILBERT, E., 1987. Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances. *Water Research*, v. 21, p. 1273–1278.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). Technical and Regulatory Guidance for Surfactant/Cosolvent Flushing of DNAPL Source Zones. 2003. 140 pp.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. Second Edition, 2005.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). Integrated DNAPL Site Strategy. Washington, DC. Novembro, 2011. 209p

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). In Situ Bioremediation of Chlorinated Ethene: DNAPL Source Zones. Washington, DC. Junho, 2008. 138p

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). Guia de elaboração de planos de intervenção para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo, 2018. 398p

KUEPER, Bernard H. et al. (Ed.). Chlorinated solvent source zone remediation. New York, NY: Springer, 2014.

LI, X.D., SCHWARTZ, F.W. DNAPL remediation with in situ chemical oxidation using potassium permanganate: I. Mineralogy of Mn oxide and its dissolution in organic acids. *J. Contamination. Hydrology.*, in press, 2004.

LOEFFLER, F.E. et al., Diversity of dechlorinating bacteria, in *Dechlorination: Microbial Processes and Environmental Applications*, M.M. Haggblom and I.D. Bossert, Eds., Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 2003.

MARIANO. AP. Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro, SP, 2006.

MESQUITA, AC. Uso de técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, 2004

NAVFAC. Naval Facilities Engineering Service Center. Biopile Design and Construction Manual. Technical Memorandum TM-2189-ENV. Port Hueneme, California, 1996.

PANKOW, J. F., CHERRY, J. A. Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater: History, Behavior, and Remediation. Portland, Oregon: Waterloo Press. 1996 525 p.

PROGRAMA NACIONAL DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS [livro eletrônico]: agenda nacional de qualidade ambiental urbana: eixo: áreas contaminadas / [coordenação André Luiz Felisberto França, Luiz Gustavo Gallo Vilela]. -- Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2020.

ROOTE, Diane S. Technology Status Report, In-Situ Flushing; Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, TS- 98-01, GWRTAC -S- Series Technology Status Report, 1997

SALE, T; NEWELL, C. A Guide for Selecting Remedies for Subsurface Releases of Chlorinated Solvents. ESTCP Project ER-200530, Março, 2011. 145p

SANTOS FILHO, E. Determinação do grau de exposição interna aos praguicidas organoclorados, em população residente sobre aterro a céu aberto na localidade de Pilões, Cubatão - S.P. São Paulo; 1998. [Tese de Doutorado-Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo]

STROO, Hans F. LEESON, Andrea. MARQUEE, Jeffrey A. JOHNSON, Paul C. WARD, C.H. Kavanaugh, Michael C. SALE, Tom C. NEWELL, Charles J. PENNELL, Kurt D. LEBRÓN, Carmen A. and UNGER, Marvin. Chlorinated Ethene Source Remediation: Lessons Learned. [dx.doi.org/10.1021/es204714w](https://doi.org/10.1021/es204714w) | Environ. Sci. Technol, 46, 6438–6447. 2012.

SURF. Groundwater Conservation and Reuse at Remediation Sites. Washington, DC. Dezembro, 2013. 56p

SUTHERSAN, Suthan S., J. HORST, M. SCHNOBRICH, N. WELTY, and J. McDONOUGH. 2017. Remediation Engineering: Design Concepts, Second ed., 603. Boca Raton, Florida: CRC Press, Lewis Publishers.

THE FEDERAL REMEDIATION TECHNOLOGIES ROUNDTABLE (<http://www.frtr.gov>): Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, 3rd Edition. CLU-IN (<http://clu-in.org>): Hazardous Waste Clean-Up Information System provides information about innovative treatment technologies.

THOMSON, N. R. et al. Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate. Journal of Contaminant Hydrology, v. 102, n. 1–2, p. 154–171, 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. Washington, DC. United, 1998. 600/R-98/128.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Green Remediation: Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites. Washington, DC. Abril, 2008. 56p

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). CLU-IN Green Remediation Focus. www.clu-in.org/greenremediation, acessado em 05/09/2021.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Office of Solid Waste and Emergency Response. A Citizen's Guide to Excavation of Contaminated Soil. EPA 542-F-12-013. September 2012

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Office of Land and Emergency Management. EPA 542-F-16-001. Washington, DC. Dezembro, 2015

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Superfund Remedy Report. 16th Edition. Washington, DC. Julho, 2020

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). A Citizen's Guide to Bioremediation. A fact sheet to help answer simple questions regarding bioremediation, 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Rules Of Thumb for Superfund Remedy Selection. Washington, DC. Agosto, 1997.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil. Washington, DC. 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Record Of Decision Cristex Drum Superfund Site. Washington, DC. Setembro, 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers: Chapter 4 Biopiles, 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Green Remediation Best Management Practices: Site Investigation. Disponível em <https://cluin.org/greenremediation/>. Acesso em 12 de dezembro de 2021.

USACE, United States Army Corps of Engineers. Multi-Phase Extraction Engineering and Design EM 1110-1-4010. Washington, DC. 1999. 286p

VALDERRAMA, C. et al. Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2–3, p. 594–602, 2009.

VIEGAS, Rayanne Macêdo Aranha. Uma revisão sobre o creosote em meios porosos/ R.M.A. Viegas –Monografia (MBA em Gestão de áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields). USP. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2020, 36p.

VILLAÇA, Y. & Levin, E. Developmental neurotoxicity of succeeding generations of insecticides. Elsevier, 99, 2018. 55-77p