

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

VIVIAN MARIA DE ARRUDA MAGALHÃES

**Comportamento do diclorodifeniltricloroetano (DDT) e processos de remediação no
tratamento de solos contaminados: uma revisão de estudos**

SÃO PAULO

2020

VIVIAN MARIA DE ARRUDA MAGALHÃES

**Comportamento do diclorodifeniltricloroetano (DDT) e processos de remediação no
tratamento de solos contaminados: uma revisão de estudos**

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: Profa. MSc. Lélia Cristina da Rocha Soares

SÃO PAULO

2020

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

Magalhães, Vivian Maria de Arruda

Comportamento do diclorodifeniltricloroetano (DDT) e processos de remediação no tratamento de solos contaminados: uma revisão de estudos / V. M. A. Magalhães -- São Paulo, 2020.

40 p.

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

1.Biorremediação 2.Solos [contaminação] 3.Pesticidas 4.Equilíbrio entre fases I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por estar sempre me guiando e dando força para crescer na minha vida profissional.

À professora e orientadora MSc. Lélia C. da Rocha Soares e à Profa. Dra Marilda M. G. R. Vianna pela dedicação, incentivo e orientação durante o desenvolvimento desse trabalho e do curso.

Aos demais professores e à equipe suporte do curso por todo conhecimento passado, paciência e auxílio na resolução dos mais variados assuntos.

Às amigas de curso que compartilharam momentos de discussão e aprendizado: Gabriela, Rayanne e Maria Clara.

Aos meus pais, Manoel Neto de Magalhães e M^a Cristina de A. Magalhães, e ao meu irmão, Tarcyo Rhudá de A. Magalhães, pelo suporte, dedicação e amor de sempre. A toda minha família e aos amigos pelo apoio, carinho e compreensão.

Aos professores da banca pela atenção e disponibilidade em colaborar com esse trabalho.

RESUMO

MAGALHÃES, Vivian Maria de Arruda. **Comportamento do diclorodifeniltricloroetano (DDT) e processos de remediação no tratamento de solos contaminados: uma revisão de estudos.** 2020. 40 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de *Brownfields*) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento do diclorodifeniltricloroetano (DDT) em subsuperfície e as técnicas de remediação mais empregadas em áreas contaminadas por DDT através de uma revisão bibliográfica dos artigos mais relevantes publicados entre 2017 e 2020. Os trabalhos foram selecionados a partir de uma busca relacionada a técnicas de remediação de solo contaminado por DDT na base de dados do *Science Direct*. As tecnologias de remediação apresentadas foram biorremediação, lavagem com surfactantes, eletroquímica, redução e adsorção. As vantagens de cada técnica, algumas dificuldades encontradas e uma sintetização dos resultados encontrados foram evidenciados e discutidos no trabalho. A biorremediação é técnica mais investigada atualmente no tratamento de solo contaminado por poluentes orgânicos, incluindo DDT, apresentando resultados eficientes associados a menores impactos ambientais e menores custos, além de boas perspectivas de otimização do processo. Entretanto, a maior dificuldade identificada pelos autores, especialmente na biorremediação, foi a limitação na eficiência do tratamento pela hidrofobicidade do DDT, o que pode ser solucionado pela aplicação da combinação de mais de uma técnica de remediação. O efeito sinérgico da combinação de técnicas de remediação é capaz de melhorar a eficiência do processo. Como exemplo, alguns estudos vêm avaliando a adição de surfactantes com à biorremediação e demonstram ser uma técnica conjunta promissora, porém, necessitando ainda de maiores estudos para otimização do processo.

Palavras-chave: Biorremediação. Solos [contaminação]. Pesticidas. Equilíbrio entre fases.

ABSTRACT

MAGALHÃES, Vivian Maria de Arruda. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) behavior and remediation processes in contaminated soils treatment: a review of studies. 2020. 40 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

This work aims to evaluate the behavior of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) in subsurface and the most used remediation techniques in contaminated areas by DDT through a bibliographic review of the most relevant research papers published between 2017 and 2020. The articles were selected from a search related to remediation techniques for DDT contaminated soil in the Science Direct database. The remediation technologies presented were bioremediation, soil washing with surfactants, electrochemistry, reduction, and adsorption. The advantages of each technique, some difficulties and a synthesis of the results were highlighted and discussed in this work. Bioremediation is currently the most investigated remediation technique for organic pollutants contaminated soil, including DDT, with efficient results associated with lower environmental impacts and lower costs, in addition to good prospects for process optimization. However, the greatest difficulty identified by the authors, especially in bioremediation, was the limitation in the efficiency of treatment by the DDT hydrophobicity, which can be solved by applying the combination of more than one remediation technique. The synergistic effect of combining remediation techniques can improve the efficiency of the process. As an example, some studies have been evaluating the addition of surfactants to bioremediation and demonstrate that it is a promising combined technique, however, requiring further studies to optimize the process.

Keywords: Bioremediation. Soils [contamination]. Pesticides. Phase equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações para os principais pesticidas organoclorados no site Scopus em 01 de abril de 2020, usando as palavras pesticida e nome do composto, conforme apresentado no gráfico, com busca no título, resumo e palavras-chave; DDT – diclorodifeniltricloroetano e BHC – hexaclorobenzeno. 13

Figura 2 - Estrutura química dos isômeros de DDT e de seus principais resíduos. 15

Figura 3 - Resíduos de DDT em colunas de solo nas diferentes configurações: solo estéril sem minhocas (S); solo não estéril sem minhocas (N); solo estéril com minhocas (SE); e solo não estéril com minhocas (NE). Linhas pontilhadas indicam o tempo da amostragem destrutiva. 27

Figura 4 - Publicações envolvendo as técnicas de remediação (biorremediação, lavagem com surfactante, descloração redutiva, eletroquímica e adsorção) aplicadas em solos contaminados por DDT ao longo dos anos a partir de 1994 determinadas pela base de dados Scopus. 34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades do DDT e de seus resíduos DDD e DDE, referentes aos isômeros p,p'.	17
Tabela 2 - Artigos selecionados para estudo com as técnicas de remediação aplicadas para remediação de solo com DDT.	20
Tabela 3 - Concentração de biomassa seca de planta e resíduos de DDT (média ± desvio padrão de 3 réplicas) em diferentes tratamentos após 100 dias de fitorremediação.	25
Tabela 4 - Palavras-chave e número total de publicações para cada técnica de remediação apresentada no Cap. 4 envolvendo solos contaminados por DDT.	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3. COMPORTAMENTO DO DDT NO MEIO AMBIENTE.....	16
4. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO: VISÃO GERAL DE 2017 A 2020	18
4.1. Processos Bióticos	20
4.2. Processos Abióticos	26
5. DISCUSSÃO CRÍTICA.....	34
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de alimentos, sendo considerado o quarto maior exportador de produtos agropecuários no mundo (CNA, 2019). Assim, o setor agropecuário mantém-se como uma das principais atividades econômicas do país, devido à fatores como: ampla extensão territorial do país, com boa fertilidade em sua maior parte, clima favorável e inúmeras culturas tropicais, quantidade considerável de água, entre outros. O setor de agronegócios envolve todas as atividades relacionadas à agropecuária, incluindo serviços, industrialização e comercialização de insumos (como máquinas, fertilizantes, rações e medicamentos) e de equipamentos, além do segmento primário. Em 2019, o setor do agronegócio representou 21,4% do PIB (Produto interno bruto) brasileiro total, onde o ramo agrícola corresponde à 68,1% desse valor (CEPEA; CNA; FEALQ, 2020).

Os fatores mencionados acima, em grande parte relacionado ao clima tropical, favorecem ao desenvolvimento de pragas, que juntamente com a vulnerabilidade na legislação e na fiscalização relacionadas ao uso de agrotóxicos no país contribuem para a liderança do Brasil na lista de maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, em valores absolutos (CEQUINEL; RODRIGO, 2018). Analisando os boletins disponibilizados pelo IBAMA (2019), observa-se um aumento em torno de 83% nas vendas de pesticidas no Brasil entre 2009 e 2018. Segundo o Ibama, em 2018 o Brasil comercializou 549 mil toneladas de pesticidas, sendo cerca de 80% proveniente das regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste e cerca de 62% do total das vendas relacionadas aos herbicidas, seguidos por fungicidas (13,4%) e inseticidas (10,4%) (IBAMA, 2019).

Os agrotóxicos, também conhecidos como defensivos agrícolas ou pesticidas, são extremamente importantes na proteção do processo agrícola visando um aumento da produtividade. No entanto, trata-se de um grande problema de contaminação ambiental e para a saúde humana, pois estes compostos podem ser tóxicos não só para os organismos alvo, ou seja, as pragas a serem eliminadas, mas também podem atingir outros organismos que não são foco da intoxicação, de forma direta ou indireta, com impactos negativos. A aplicação dos pesticidas vem causando alterações na qualidade ambiental, podendo afetar a biodiversidade de animais e plantas com redução das espécies. Além disso, ar, solo e água podem ser contaminados devido à considerável mobilidade da maioria desses compostos no meio ambiente (MAHMOOD et al., 2016).

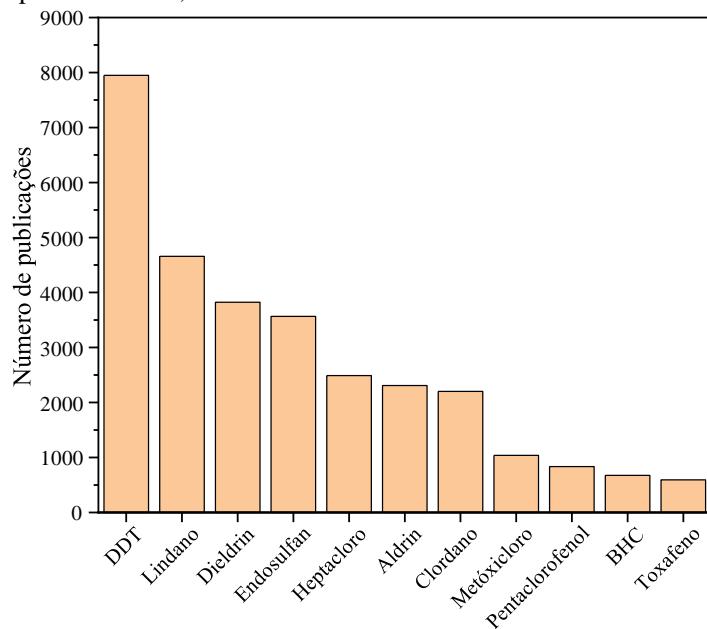
Dependendo das características dos compostos, os pesticidas podem ingressar no meio ambiente através de volatilização, solubilização em água, podem atingir o solo por incorporação direta ou indireta em sua superfície, pelo controle de plantas, fungos ou pelas sementes, podendo ainda penetrar no corpo dos animais. Neste caso, além da bioacumulação, que ocorre pela absorção das substâncias pelos organismos, pode ocorrer biomagnificação, em que há um aumento da concentração dos pesticidas à medida que aumenta o nível trófico da cadeia alimentar (MAHMOOD et al., 2016; CEQUINEL; RODRIGO, 2018). Por esses motivos, os pesticidas são considerados onipresentes e perigosos, provocando fortes impactos não só no local de contaminação, mas também por vias dispersivas (FLORES et al., 2004; MEFTAUL et al., 2020).

Os pesticidas organoclorados são amplamente utilizados na agricultura em todo o mundo, porém são considerados altamente tóxicos, persistentes e bioacumulativos mesmo a baixas concentrações, devido à estabilidade química da estrutura, o que acarreta alta resistência à degradação química e biológica. Assim, foram proibidos no Brasil e em vários outros países, especialmente após a Convenção de Estocolmo em 2001, a qual determinou a adoção de medidas de controle em relação à produção, distribuição, uso e destinação final de alguns poluentes orgânicos persistentes (POPs), como aldrin, hexaclorobenzeno, heptacloro, clordano e dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) (YOGUI, 2002; PATRICK, 2007; CHATTOPADHYAY; CHATTOPADHYAY, 2015; KENGARA et al., 2019; SUANON et al., 2020). Meftaul et al. (2020) relata que cerca de 200.000 pessoas morrem no mundo e cerca de três milhões são envenenadas por ano por causa dos pesticidas de acordo com um relatório da Organização Mundial de Saúde (OMS) de 1990.

O DDT foi o primeiro inseticida sintético a ser comercializado no mundo, sendo muito usado no passado na agricultura, porém foi banido pela maioria dos países nas décadas de 1970 e 1980. No entanto, ainda é possível encontrar o DDT e seus resíduos em áreas contaminadas antigas, além de contaminações mais recentes por subprodutos industriais, estoques obsoletos e através do atual uso limitado no controle de mosquitos vetores da malária e tifo com recomendação pela OMS para alguns países, como África, Índia e China (BESBELL, 1990; US EPA, 2017; KENGARA et al., 2019; XU et al., 2019).

A Figura 1 apresenta o número de publicações encontradas no banco de dados do site Scopus para os principais pesticidas organoclorados. Entre eles, o DDT possui destaque nas publicações, provavelmente por ser o inseticida sintetizado mais antigo com efeitos negativos ao meio ambiente e aos seres humanos (US EPA, 2017; MA et al., 2019).

Figura 1 - Número de publicações para os principais pesticidas organoclorados no site Scopus em 01 de abril de 2020, usando as palavras pesticida e nome do composto, conforme apresentado no gráfico, com busca no título, resumo e palavras-chave; DDT – diclorodifenilticloroetano e BHC – hexaclorobenzeno.



Fonte: Autoria própria.

Devido às suas propriedades, o DDT, quando em solução com outros organoclorados, possui maior tendência a particionar para a fase sorvida em casos de contaminação em subsuperfície (ATSDR, 2019). Assim, avaliando as publicações relacionadas aos termos DDT e *soil remediation* (do inglês, remediação de solo) no site Scopus, com busca no título, resumo e palavras-chave, foram encontrados 191 documentos no total, em que a grande maioria concerne a artigos de pesquisa e apenas cinco estão relacionados a artigos de revisão. Além disso, estes cinco foram publicados até 2016, revelando uma necessidade por revisões baseadas nas pesquisas mais recentes. O diagrama conceitual quanto à necessidade de publicação de revisões apresentado por Pautasso (2013) corrobora com o argumento apresentado, pois o diagrama demonstra que a existência de uma grande quantidade de pesquisas publicadas, porém com um pequeno número de revisões da literatura, é indicativo da necessidade de publicação de trabalhos de revisão.

Diante disso, esse trabalho tem como objetivo abordar o comportamento do DDT no meio ambiente e realizar uma revisão em torno dos principais artigos de pesquisa mais recentes relacionados à remediação de solo contaminado por DDT, a fim de consolidar a pesquisa nesta área. A etapa de revisão envolve apresentação e discussão acerca das principais técnicas de remediação avaliadas em artigos de pesquisa publicados a partir de 2017. Para isto, utilizou-se

a plataforma de pesquisa Scopus, a qual possui um enorme banco de dados de resumos e citações da literatura abrangendo mais de 5.000 editoras.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A Lei Federal nº 7.802/1989 em conjunto com o Decreto nº 4.074/2002 dispõem sobre as normas relacionadas às atividades com agrotóxicos, seus componentes e afins. A legislação nº 7.802 (BRASIL, 1989) define agrotóxicos como

I - agrotóxicos e afins:

- a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;
- b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento;

II - componentes: os princípios ativos, os produtos técnicos, suas matérias-primas, os ingredientes inertes e aditivos usados na fabricação de agrotóxicos e afins.

Segundo a OMS (WHO, 2019) e Meftaul et al. (2020), os pesticidas são compostos químicos biologicamente ativos projetados para combater organismos alvo, utilizados na agricultura, aquicultura, horticultura e uso doméstico para o controle de pragas específicas, organismos e vetores de doenças, ou em medicina veterinária e humana para controlar parasitas.

Os pesticidas podem ser classificados quanto a sua finalidade em: herbicidas, fungicidas, inseticidas, desfolhantes, fumigantes, rodenticidas, moluscicidas, nematicidas, acaricidas, algicidas, larvicidas, formicidas, conservadores de madeira, entre outros (ALMEIDA et al., 1985; CEQUINEL; RODRIGO, 2018). Acredita-se que os inseticidas representam a classe mais tóxica, seguida pelos fungicidas e herbicidas (MAHMOOD et al., 2016). Ainda, de acordo com a classificação química, os agrotóxicos podem ser: organoclorados, organofosforados, organomercuriais, carbamatos, piretróides, glicina substituída, bipiridilos, ditiocarbamatos e dinitrofenóis (CEQUINEL; RODRIGO, 2018).

Os pesticidas organoclorados são hidrocarbonetos clorados pertencentes ao grupo dos POPs, com capacidade de bioacumulação e biomagnificação e elevada toxicidade, a qual é extremamente complexa e varia de acordo com o composto e a espécie afetada (YOGUI, 2002). Por serem considerados lipossolúveis, em razão da baixa solubilidade em água e maior capacidade em sorver na matéria orgânica, os organoclorados tendem a se acumular na cadeia

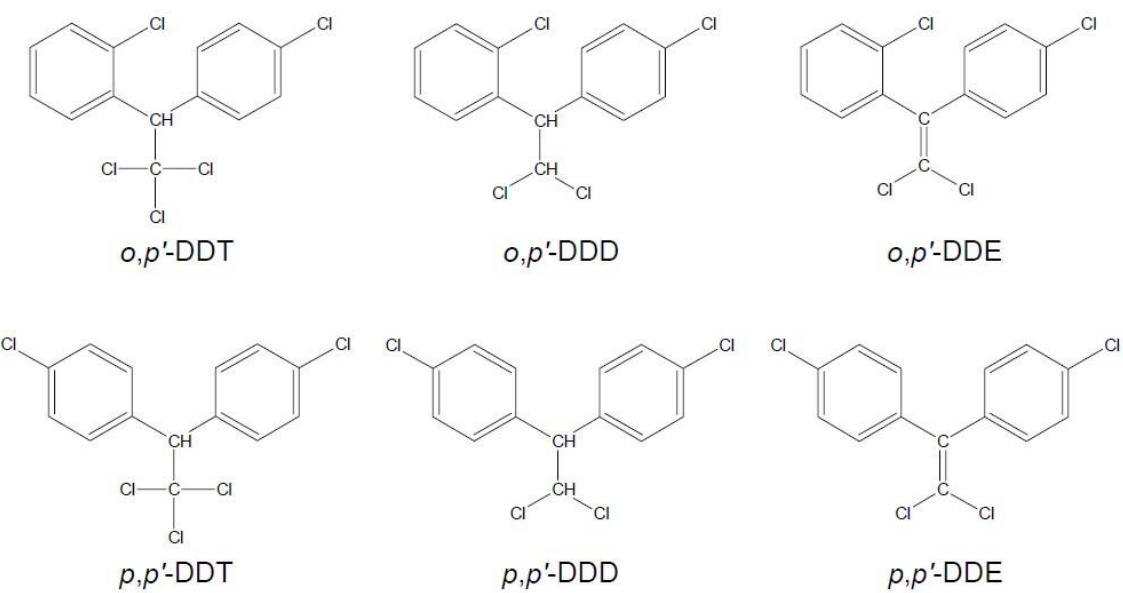
alimentar através das gorduras dos organismos. A introdução no organismo humano pode ocorrer por via cutânea, digestiva e respiratória e sua atuação ocorre basicamente no sistema nervoso central e no sistema de defesa do organismo (FLORES et al., 2004; PATRICK, 2007).

O diclorodifeniltricloroetano (DDT, fórmula molecular – C₁₄H₉Cl₅) é um inseticida sintético da classe dos organoclorados, muito usado no controle de pragas, em pó ou em solução para pulverização, desde a Segunda Guerra Mundial. Seu mecanismo de síntese ocorre a partir de reação de condensação entre cloral (ou tricloroacetaldeído, C₂HCl₃O) e clorobenzeno (C₆H₅Cl) na presença de ácido sulfúrico, conforme Equação 1. O composto puro à temperatura ambiente é um sólido cristalino incolor, com fusão a 109°C e ebulição a 185°C, praticamente insolúvel em água (0,025 mg/L a 25°C), com pressão de vapor de $2,1 \times 10^{-5}$ Pa (20°C), densidade a 20°C de 1,56 g/cm³, log Kow de 6,91 e constante de Henry a 25°C de $8,3 \times 10^{-6}$ atm m³/mol (BESBELL, 1990; ATSDR, 2019).



A estrutura do DDT permite a existência de diferentes formas isoméricas, podendo ser encontradas no ambiente dois isômeros mais comuns: p,p'-DDT (ou 4,4-DDT), que geralmente corresponde ao termo DDT por ser predominante; e o,p'-DDT (ou 2,4'-DDT). Apesar da resistência à destruição, o DDT pode sofrer transformações ao longo da fabricação ou no ambiente a partir de processos bióticos ou abióticos e por via oxidativa ou redutiva, gerando os principais resíduos: diclorodifenildicloroetano (DDD) e diclorodifenildicloroetileno (DDE) (BESBELL, 1990; FOUGHT et al., 2001; ATSDR, 2019). DDD e DDE também possuem as formas isoméricas p,p' e o,p' detectadas no ambiente, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura química dos isômeros de DDT e de seus principais resíduos.



Fonte: (YOGUI, 2002).

Sob condições redutoras, o DDT sofre descloração, com perda de um átomo de cloro, formando o DDD, sendo este mecanismo considerado a principal forma de conversão microbiana do DDT em DDD. O DDD também chegou a ser sintetizado para aplicação como inseticida, porém em menor quantidade devido a menor eficácia. Além disso, Sudharshan et al. (2012) relata que etapas redutoras sequenciais acompanhadas por processos oxidativos são capazes de mineralizar o DDT. Já o DDE não foi sintetizado comercialmente por não possuir propriedades inseticidas, mas é formado pela oxidação do DDT por transformação abiótica ou biótica, através de mecanismos como desidrocloração abiótica, em que ocorre a perda de um átomo de cloro e outro de hidrogênio e pode ser catalisada por cloretos de ferro ou alumínio, luz UV ou meio alcalino, degradação biótica aeróbica ou degradação fotoquímica (BESBELL, 1990; YOGUI, 2002; SUDHARSHAN et al., 2012; ATSDR, 2019).

O DDT de grau técnico é formado predominantemente por p,p'-DDT (cerca de 85%) em mistura com quantidades bem menores de outros compostos, como o,p'-DDT, p,p'-DDE e o,p'-DDE. O DDT é classificado pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) como provável agente carcinogênico para os seres humanos (Grupo 2A). Seus principais produtos de degradação, DDD e DDE, são considerados poluentes prioritários altamente tóxicos e persistentes. Estes compostos geralmente aparecem juntos nas contaminações, com baixa solubilidade em água, volatilização insignificante, caráter lipofílico e capacidade de bioacumulação (BESBELL, 1990; PURNOMO et al., 2011; SUDHARSHAN et al., 2012; CHATTOPADHYAY; CHATTOPADHYAY, 2015; ATSDR, 2019).

3. COMPORTAMENTO DO DDT NO MEIO AMBIENTE

A avaliação do destino ambiental dos pesticidas é realizada em grande parte por ensaios laboratoriais ou de campo, a fim de determinar a persistência dos compostos no solo. Tanto processos de degradação quanto transferências de fase são englobados e relatados na forma de remoção do contaminante (ATSDR, 2019). O particionamento e o transporte do DDT em subsuperfície depende de vários fatores, entre eles das propriedades e características do composto e do local específico da contaminação (CHATTOPADHYAY; CHATTOPADHYAY, 2015).

DDT, DDD e DDE são considerados praticamente insolúveis em água e possuem maior afinidade com o solo com base no coeficiente de partição octanol/água, o qual se encontra na Tabela 1 junto com outras propriedades dos compostos. Essas características apontam para uma forte ligação ao solo e baixa lixiviação para as águas subterrâneas. Entretanto, o DDT pode

sorver em carbono orgânico dissolvido livre e promover o transporte pelo meio subterrâneo. A persistência do DDT no solo é altamente variável, dependendo das características do solo e das condições climáticas, por isso o tempo de meia vida pode variar de dias até 30 anos. Solos contaminados com DDT de regiões tropicais possuem uma dissipaçāo muito maior comparado aos solos de regiões temperadas (ATSDR, 2019).

Tabela 1 - Principais propriedades do DDT e de seus resíduos DDD e DDE, referentes aos isômeros p,p'.

Propriedades	DDT	DDD	DDE
Fórmula Química	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	C ₁₄ H ₈ Cl ₄
Massa molecular (g/mol)	354,5	320,0	318,0
Solubilidade em água a 25°C (mg/L)	0,025	0,05	0,12
Log de Kow	6,91	6,02	6,51
Pressão de vapor a 25°C (Pa)	2,1×10 ⁻⁵ (20°C)	1,8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴
Constante de Henry a 25°C (atm m ³ /mol)	8,3×10 ⁻⁶	4,0×10 ⁻⁶	2,1×10 ⁻⁵

Fonte: Autoria própria com dados coletados em ATSDR (2019).

Além disso, é possível que o transporte desses compostos ocorra a partir de volatilização, processo responsável por perdas significativas pelo particionamento para fase gasosa a partir da fase dissolvida na água subterrânea e da fase sorvida no solo. O tempo de meia-vida previsto para volatilização do DDT a partir de um solo com log Koc de 5,38 é de 23 dias, comparado a um tempo de meia-vida experimental de 42 dias. A taxa de volatilização do DDT a partir do solo é maior com o aumento da temperatura, luz solar e teor de umidade do solo (ATSDR, 2019).

Apesar das baixas pressões de vapor do DDT e seus resíduos (Tabela 1), como a degradação ocorre de forma lenta, devido à forte estabilidade química desses compostos, ocorre uma constante volatilização e transporte por longas distâncias na atmosfera. Em consequência, evidenciando a preocupante capacidade de migração por longas distâncias, o DDT e seus resíduos foram detectados no ar, em sedimentos e na neve, além de acúmulos em animais, em regiões de alta latitude, como no Ártico e na Antártica, onde podem persistir por mais tempo em razão das condições climáticas (CHATTOPADHYAY; CHATTOPADHYAY, 2015; ATSDR, 2019). Já a remoção de DDT da atmosfera ocorre por difusão ou deposição seca ou úmida em corpos d'água, e acredita-se que a maior parte dessa remoção ocorre por precipitação (ATSDR, 2019).

DDT, DDD e DDE apresentam altos coeficientes de partição octanol/água (Tabela 1), tanto para os isômeros *p,p'* quanto para os isômeros *o,p'*, indicando uma maior tendência de todos a se acumularem nos tecidos dos organismos, sendo assim considerados lipossolúveis (BESBELLI, 1990; ATSDR, 2019). O longo tempo de meia-vida e o caráter lipofílico dos compostos DDT, DDD e DDE resultam no comportamento de bioconcentração em organismos aquáticos, isto é, a concentração da substância absorvida pelos organismos é superior a concentração no ambiente circundante. Por conseguinte, esses contaminantes persistentes vão se concentrando ao longo da cadeia alimentar com aumento cumulativo das substâncias de um nível trófico para outro, processo conhecido por biomagnificação. O aumento da concentração à medida que aumentam os níveis tróficos está relacionado em grande parte ao aumento do conteúdo lipídico e à redução na eficiência de eliminação das substâncias nos organismos de nível superior (ATSDR, 2019).

Apesar da forte ligação do DDT e seus resíduos com o solo, uma parte encontra-se biodisponível para plantas e invertebrados do solo, e o relatório da ATSDR (2019) apresenta estudos revelando que a principal fonte de contaminação nas plantas por DDT ocorre por absorção dos compostos volatilizados do solo, comportamento superior à contaminação pela própria captação e translocação pela raiz após o tratamento com o pesticida. Relatou-se ainda que as minhocas podem auxiliar na mobilização do DDT e seus resíduos ligados ao solo tornando-os biodisponíveis, aumentando o potencial de contaminação (ATSDR, 2019).

4. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO: VISÃO GERAL DE 2017 A 2020

Na tentativa de reduzir os efeitos negativos de contaminações por pesticidas organoclorados, diversas técnicas de remediação, através de processos físicos, químicos e biológicos, vem sendo empregadas. Os processos físicos estão relacionados a operações de separação ou transferência de fase sem alteração da molécula do poluente, muito usado em efluentes industriais ou remediação de meios contaminados, envolvendo técnicas como filtração, escavação, extração de vapor, dessorção térmica, entre outras. Já os processos químicos envolvem a transformação da molécula do poluente, podendo ocorrer através de oxidação, redução, entre outros. Tanto a oxidação quanto a redução química promovem a degradação dos poluentes através de reações de oxirredução. Alguns processos podem ser físico-químicos, abrangendo o acoplamento de fenômenos físicos e químicos, como no caso das técnicas de coagulação/flocação, adsorção e eletroquímica. Os processos biológicos envolvem a ação de organismos vivos na transformação dos compostos tóxicos em espécies menos

nocivas, e quando aplicados no tratamento de contaminantes ambientais denomina-se biorremediação, que envolve técnicas como atenuação natural monitorada, bioaumentação, bioestimulação, bioventilação, fitorremediação, biopilhas, entre outras (FOGHT et al., 2001; FLORES et al., 2004).

Na degradação de DDT e seus resíduos em solos contaminados é comum a avaliação conjunta ou comparativa entre técnicas biológicas ou bióticas e físico-químicas ou abióticas. O tratamento físico-químico é considerado mais rápido, porém mais invasivo e dispendioso comparado à biorremediação (SUN et al., 2018). A biorremediação do DDT por microrganismos ocorre através de cometabolismo, em que o contaminante é degradado por outro composto metabolizado pelo microrganismo, já que são incapazes de utilizá-lo como fonte de energia, em razão de fatores como presença de cloro na molécula e baixa biodisponibilidade (FOGHT et al., 2001).

Este capítulo tem como foco realizar uma revisão apresentando as tecnologias de remediação mais empregadas no tratamento de solos contaminados com DDT nos últimos anos. Para tanto, a metodologia empregada foi uma análise dos principais artigos de pesquisas publicados no período entre 2017 e 2020, com busca através dos termos DDT e *soil remediation* em título, resumo e palavras-chave na plataforma de pesquisa Scopus em 01 de abril de 2020. A Tabela 2 apresenta o resumo dos artigos selecionados com as respectivas técnicas de remediação aplicadas.

Tabela 2 - Artigos selecionados para estudo com as técnicas de remediação aplicadas para remediação de solo com DDT.

Técnica de remediação	Textura do solo	Tipo de contaminação	Processo	Contaminante	Referência
Biorremediação com bactéria	Areia fina	Em laboratório	Reação em vial de vidro (14 mL)	DDT	(DING; DURAN; XU, 2019a)
Biorremediação com bactéria	Argiloso	Antropogênica da área	Reação em béquer de vidro	DDT	(KENGARA et al., 2019)
Remoção com uso de minhocas	Areia (38%), silte (33%) e argila (28%)	Em laboratório	Reação em colunas de cloreto de polivinila	DDT	(XU et al., 2019)
Biorremediação com bactéria e fitorremediação	Silte arenoso	Em laboratório	Reação em vasos	DDT e DDE	(XIE; ZHU; WANG, 2018)
Biorremediação com bactéria aprimorada por surfactante	Siltoso	Antropogênica da área	Escala de campo	DDT, DDD e DDE	(WANG et al., 2018a)

Fitorremediação com biosurfactante produzido por bactéria	-	Antropogênica da área	Reação em vasos	DDT	(WANG et al., 2017)
Biorremediação com bactéria	Silte arenoso	Antropogênica da área	Escala de campo	DDT	(EGOROVA et al., 2017)
Eletroquímica com adição de surfactante	-	Antropogênica da área	Reator eletroquímico plexiglass	Pesticidas organoclorados	(SUANON et al., 2020)
Redução com ZVI e sistema bimetálico Fe ⁰ /Cu ⁰	Silte argiloso	Antropogênica da área	Misturador helicoidal rotativo de aço inoxidável	DDTs, endrin e endosulfan	(ORTÍZ; VELASCO, 2019)
Adsorção em nanopartículas de zeólita	Argiloso	Em laboratório	Batelada em frascos de vidro	DDT	(AHMED; TAHA; TAHA, 2018)
Redução com ZVI na forma de placa	Silte argiloso	Em laboratório	Reação em frascos de vidro fechados	DDT	(KANG et al., 2018)
Redução com nZVI com surfactante	Arenoso	Em laboratório	Reação em coluna	DDT	(SHI et al., 2018)
Lavagem com surfactante e adsorção em carvão ativado em pó	Argila siltosa	Em laboratório	Reação em tubos de 11 mL	DDT, DDD, clordano, clordeno e mirex	(ZHANG et al., 2019)
Eletrocinética Fenton	Siltoso	Antropogênica da área	Reator eletroquímico plexiglass	DDT e HCH	(NI et al., 2018)
Lavagem com espuma de surfactante	Arenoso	Em laboratório	Reação em coluna	DDT	(LV; CHEN; WANG, 2017)

Fonte: Autoria própria.

4.1. Processos Bióticos

Processos de biorremediação através de microrganismos são os mais investigados atualmente no tratamento de solos contaminados por serem mais econômicos, além de reduzir bastante os impactos numa aplicação *in situ*, comparados aos processos físicos e químicos (WANG et al., 2018b; XIE; ZHU; WANG, 2018). Referente à remediação de solos contaminados com DDT, Egorova et al. (2017) relata, com base também em outros estudos, que métodos físico-químicos não são tão eficientes quanto os métodos de biorremediação por microrganismos.

Segundo Xie; Zhu e Wang (2018) e Egorova et al. (2017), entre as técnicas bióticas mais promissoras para a remoção de pesticidas organoclorados e seus metabólitos do solo está a bioaumentação. A eficácia com microrganismos endógenos pode ser limitada, assim a adição de linhagens apropriadas capazes de suportar concentrações mais altas de poluentes e sobreviver a condições ambientais diversas pode aumentar a habilidade das comunidades de

microrganismos nativos, otimizando a eficiência do processo. Egorova et al. (2017) apresenta alguns dados de trabalhos pesquisados com diversas linhagens de gênero de bactérias aplicadas na biorremediação de solos contaminados com DDT, entre elas estão: *Rhodococcus*, *Chryseobacterium*, *Pseudoxanthomonas*, *Serratia*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas* e *Terrabacter*. Xie et al. (2017) relataram em seu trabalho que a cultura pura da linhagem bacteriana DXZ9 identificada como *Stenotrophomonas sp.*, isolada de um lodo de fábrica de pesticidas e desenvolvida pela técnica de cultura de enriquecimento em solo contaminado com DDT, adequou-se aos experimentos de biodegradação de DDT e DDE com taxas de remoção de 55 e 39%, respectivamente, em 5 dias.

Além disso, a biodegradação pode ocorrer em condições aeróbias, por degradação oxidativa, e anaeróbias, por descloração redutiva, através de organismos vivos, incluindo bactérias, fungos e algas, com provável formação de resíduos ao longo do processo. A biorremediação bacteriana sob condições anaeróbias do DDT em solos contaminados é amplamente estudada e possui um mecanismo mais extenso. Os microrganismos realizam a descloração redutiva do DDT, formando seus resíduos DDE e principalmente DDD, os quais são compostos também tóxicos e de difícil degradação, sendo normalmente os produtos finais desse tipo processo (EGOROVA et al., 2017). O processo bacteriano aeróbio de degradação do DDT no solo torna-se mais interessante, segundo Egorova et al. (2017), pois é capaz de destruir o DDT ou seus produtos de degradação anaeróbia com formação de substâncias menos perigosas, como ácido 4-clorobenzóico.

A via de degradação dominante sob condições anaeróbias redutoras é descloração redutiva de DDT em DDD, onde o contaminante atua como acceptor de elétrons. Entretanto, Kengara et al. (2019) comentam sobre a possibilidade de outros mecanismos da biorremediação anaeróbia sem a formação de DDD e DDE. Então, avaliam em seu trabalho a dissipação do DDT no solo sob condições laboratoriais controladas. Dois solos tropicais argilosos de áreas endêmicas de malária da África, atribuídos a inundações periódicas, logo sob condições anaeróbias, sendo um solo de área de irrigação de arroz (PS) e outro solo de campo de cana de açúcar (FS), foram coletados com traços residuais de DDT. Os solos foram mais contaminados com DDT e manuseados em câmara anaeróbica de luvas com nitrogênio e preservados a -20°C, quando não extraídos imediatamente. Kengara et al. (2019) observaram que quantidades maiores de resíduos de DDT se formaram sob descloração redutiva, processo dominante, no PS. Já no FS, um solo tropical argiloso de terra firme comum em condições aeróbias foi passível de inundações (condições anaeróbias), e passou por processos de descloração redutora e

degradação oxidativa, com algumas vias de formação de DDD e outras sem formação de DDD, ocorrendo simultaneamente. Além disso, no FS houve maior remoção de DDT do solo. Uma observação importante foi obtida através da correlação entre carbono orgânico dissolvido (COD) e quantidades de DDT e DDD realizada em todos os tratamentos. A correlação não foi significativa para o DDD, entretanto para o DDT no FS, com níveis mais altos de COD, a correlação evidenciou que o DDT foi decomposto à medida que o COD foi consumido, indicando uma degradação cometabólica.

Outro possível processo de degradação de organoclorados envolve remediação através de bactérias redutoras de sulfato em ambientes anaeróbios. As bactérias redutoras de sulfato (SRB), onipresentes em sedimentos, são um grupo de microrganismos anaeróbios que podem usar sulfato como acceptor de elétrons para degradar carbonos orgânicos. Essas bactérias têm o sulfeto como um de seus produtos finais, forte redutor capaz de reagir com contaminantes halogenados. Além disso, tanto o sulfeto, como outras espécies do sistema da SRB, como sulfito, tiosulfato e polissulfeto, podem interagir sinergicamente com a matéria orgânica carbonácea (MOC), auxiliando a decomposição abiótica de DDT, DDD e DDE (DING; DURAN; XU, 2019b).

A MOC é constituída de resíduos sólidos de combustão incompleta de biomassa e representam de 5 a 30% do carbono orgânico natural de solos e sedimentos. Os contaminantes organoclorados tendem a se ligar fortemente a solos e sedimentos com teor considerável de MOC, através de fenômenos de sorção (DING; DURAN; XU, 2019b). Outro fator importante é que, segundo Ding, Duran e Xu (2019), alguns estudos revelaram a reatividade da MOC, podendo auxiliar os processos bióticos e abióticos na transferência de elétrons.

Nesse contexto, Ding, Duran e Xu (2019) avaliaram a potencial interação entre MOC, representado pelo pó de grafite, e SRB (*Desulfovibrio vulgaris*) e seu impacto na degradação de DDT, escolhido como modelo dos contaminantes orgânicos halogenados. Os experimentos foram realizados em caixa de luvas para simular ambiente anaeróbio. O solo utilizado nos estudos de Ding, Duran e Xu (2019) foi contaminado em laboratório e era composto predominantemente de areia fina. Pelo teste de adsorção no solo, observou-se que a concentração de DDT na fase líquida foi insignificante, após 24 h de equilíbrio, e cerca de 98% do DDT inicial permaneceu adsorvido na fase sólida. Ainda, o estudo confirmou que a MOC é capaz de melhorar a degradação de DDT na presença de SRB com formação de produtos de menor toxicidade em condições ambientalmente relevantes. A MOC não aumentou a atividade da SRB, mas os resultados indicaram que o aumento na degradação de DDT ocorreu devido à

interação sinérgica entre MOC e as espécies de enxofre produzidas pela SRB, como polissulfeto, sulfito e tiosulfato. Essas observações servem de base para aplicação da técnica *in situ*.

Egorova et al. (2017) estudaram a bioaumentação sob condições aeróbias, através da linhagem *Rhodococcus wratislaviensis* Ch628, em solo contaminado real com DDT, em virtude de aplicações de inseticida há mais de 40 anos. A remediação de um solo contaminado mais antigo torna-se um ponto relevante deste artigo, uma vez que o estágio de envelhecimento dificulta a extração química e a biodisponibilidade, devido a fatores como maior interação dos compostos com o solo por fenômenos de sorção, além da possível presença de interferentes no solo (MAGALHÃES; CHIAVONE FILHO; VIANNA, 2020). A concentração de DDT no solo contaminado (25 mg/kg) estava bem acima do limite permitido pela norma russa (0,1 mg/kg). O processo avaliado com microrganismos endógenos mostrou-se extremamente lento, com redução de apenas 58,2% de DDT em 70 dias, no estudo laboratorial sob condições controladas. Enquanto, o processo de bioaumentação via aplicação de linhagem aeróbia *Rhodococcus wratislaviensis* Ch628 comprovou ser eficiente e capaz de restaurar solos contaminados por organoclorados envelhecidos, com redução de 99,7% da concentração de DDT em 70 dias, atingindo 0,07 mg/kg, e perda de toxicidade do solo avaliada com base em testes com diferentes grupos taxonômicos (*Chlorella vulgaris* Beijer e *Daphnia magna* Straus). Em 15 dias já era possível observar uma redução em torno de 50% na bioaumentação, resultando numa concentração em torno de 12,5 mg/kg, similar a detectada pelo processo com microrganismos endógenos ao final dos 70 dias.

As vantagens da aplicação combinada de biorremediação por microrganismos com fitorremediação são evidentes, com eficácia apontada em alguns estudos de remediação de solo contaminado por organoclorados, além de envolver baixos custos operacionais e alta segurança com interferências mínimas no meio (WANG et al., 2017; SUN et al., 2018; XIE; ZHU; WANG, 2018).

A fitorremediação é um tipo de biorremediação, realizada através de espécies vegetais específicas e seus micróbios associados, adequada para tratamentos *in situ* de grandes áreas contaminadas com níveis de contaminação relativamente baixos. As plantas e suas raízes podem promover a absorção, ainda que em taxas de captação muito pequenas na prática, e a degradação parcial de contaminantes orgânicos, além de melhorar a aeração do solo estimulando o crescimento de microrganismos aeróbios, os quais podem contribuir ainda mais com a degradação. O azevém é uma planta forrageira de clima temperado, que pode ser colhida

repetidamente, muito usada em estudos de remediação, os quais demonstram degradações eficientes de poluentes orgânicos através da fitorremediação com azevém perene (WANG et al., 2017; XIE; ZHU; WANG, 2018).

Diante disso, Xie; Zhu e Wang (2018) revelaram a viabilidade da combinação entre os processos de biorremediação com linhagem bacteriana *Stenotrophomonas sp.* DXZ9 e a fitorremediação com azevém perene para degradar o DDT em solo contaminado em laboratório. O processo combinado entre a fitorremediação e a biorremediação bacteriana proporcionou os melhores resultados, comparado a aplicação isolada dos processos, com grande redução da toxicidade do solo e taxas de remoção de aproximadamente 81% para DDT, 55% para DDE e 69% para os dois poluentes combinados após 210 dias. Ademais, observou-se que a remoção dos contaminantes do solo ocorreu principalmente por degradação dos contaminantes, enquanto a absorção por azevém representou menos de 3%.

Contudo, a fitorremediação de poluentes orgânicos persistentes possui várias limitações, como interferência negativa no crescimento das plantas pela toxicidade dos contaminantes e baixa disponibilidade dos contaminantes aos microrganismos, devido à maior interação com a matriz sólida. Para contornar isso, surfactantes podem ser utilizados em conjunto a biorremediação no intuito de reduzir a tensão interfacial entre a água e os contaminantes, favorecendo a biodisponibilidade destes e, consequentemente, a biorremediação. Misturas de surfactantes não-iônicos e aniônicos e biosurfactantes são bons candidatos para aplicações em biorremediações com adição de surfactantes. A aplicação de biosurfactantes, produzidos por microrganismos, plantas e animais, asseguram uma menor toxicidade ao meio, além da maior eficácia comparado aos surfactantes sintéticos, na biorremediação *in situ* (WANG et al., 2017, 2018b). Alguns microrganismos produtores de biosurfactantes relatados por Wang et al. (2017) são *Bacillus subtilis*, *Rhodococcus spp.* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Como estudos acerca da combinação dos processos de fitorremediação e biosurfactantes ainda são escassos, Wang et al. (2017) investigaram os mecanismos de fitorremediação, por fetusca-alta e azevém perene, isolados e assistidos por bactéria produtora de biosurfactante (*Pseudomonas sp.*) em solo contaminado real com DDT, DDD e DDE (DDXs). Cinco procedimentos distintos foram realizados: solo contaminado (controle); solo contaminado com fetusca-alta (TF); solo contaminado, fetusca-alta e bactéria (TF+SB); solo contaminado e azevém perene (PR); solo contaminado, azevém perene e bactéria (PR+SB). Através dos resultados, não foi observada inibição no crescimento das plantas pela contaminação por DDXs no solo, mas sim uma redução da concentração de DDXs com a

aplicação da biorremediação, conforme mostra a Tabela 3. Dentre as comunidades bacterianas das espécies vegetais utilizadas, e em condições diferentes do controle, os filos Proteobacteria, Acidobacteria e Actinobacteria foram predominantes em todos os tratamentos. O aumento da remoção de DDT do processo TF+SB comparado ao TF pode ser justificado pelo aumento significativo de *Pseudomonas* no ensaio com processo combinado. As eficiências de remoção após 100 dias de fitorremediação foram de: 40,3% para controle; 59,4% para TF; 65,6% para TF+SB; 69,0% para PR; 65,9% para PR+SB.

Tabela 3 - Concentração de biomassa seca de planta e resíduos de DDT (média ± desvio padrão de 3 réplicas) em diferentes tratamentos após 100 dias de fitorremediação.

Tratamento	Controle	TF	TF+SB	PR	PR+SB
Biomassa seca lançada (g/vaso)	-	8,11±0,70	7,67±0,60	10,43±0,65	10,40±0,4
Biomassa seca das raízes (g/vaso)	-	4,66±0,68	3,28±0,39	8,81±1,10	10,96±0,28
Resíduos de DDT (µg/kg)	847±81	576±15	498±14	439±51	483±20

Controle: solo contaminado; TF: solo contaminado com fetuca-alta; TF+SB: solo contaminado com fetuca-alta e bactéria; PR: solo contaminado com azevém perene; PR+SB: solo contaminado com azevém perene e bactéria.

Fonte: Adaptado de Wang et al. (2017).

O emprego de surfactantes em conjunto com a biorremediação também foi avaliada por Wang et al. (2018a), no entanto neste a biorremediação envolveu uma nova cepa (*Arthrobacter globiformis*), isolada do próprio solo agrícola contaminado, com mistura de surfactante aniónico e não-iônico (SDBS-Tween 80) e biosurfactante rhamnolipídeo (RL). Os efeitos dos surfactantes na atividade enzimática do solo e a influência no número de bactérias degradadoras de DDT e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foram avaliados ao longo da biorremediação *in situ*.

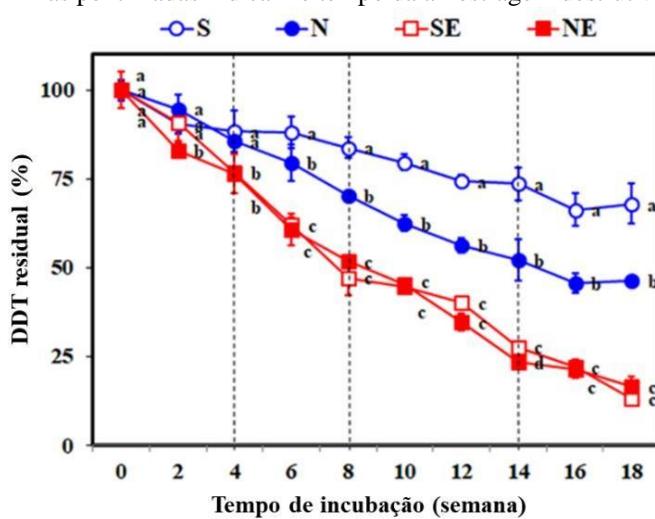
Wang et al. (2018a) observaram taxas de remoção de 52,0 e 21,9% para DDT e HPAs, respectivamente, após 150 dias de remediação apenas com as bactérias. Os melhores resultados foram obtidos com o emprego da biorremediação otimizada pela adição do biosurfactante RL, resultando em 64,3% para DDT e 35,6% para PAHs após 150 dias. Além disso, constataram que o RL foi capaz de aumentar a atividade enzimática do solo e a reprodução bacteriana durante os processos de biodegradação. Por se tratar de um estudo em escala de campo, ponto relevante deste trabalho, os resultados obtidos mostram a viabilidade e eficiência do processo de

biorremediação com bactérias otimizada por biosurfactante para aplicações em áreas agrícolas contaminadas por DDT e HPAs.

Outra técnica possível que vem sendo avaliada para biorremediação de áreas contaminadas é a aplicação de minhocas, capaz de melhorar propriedades do solo, como pH e aeração, modificando a composição e a atividade microbiana do meio, quebrando as moléculas dos contaminantes disponíveis para degradação microbiana por bioturbação e escavação. Além disso, as minhocas também podem metabolizar diretamente os contaminantes orgânicos (XU et al., 2019). Xu et al. (2019) investigaram a remoção de DDT e seus resíduos do solo por minhocas *A. robustus* em matrizes da drilosfera, zona do solo influenciada pela ação das minhocas. Para isso, eles avaliaram a transformação de DDT nas matrizes drilosfera e não drilosfera, em colunas de solo estéreis (por irradiação γ com doses totais de 30 kGy) e não estéreis com e sem minhocas. Comparando os resultados obtidos por ensaios na drilosfera e numa região não drilosférica, observaram que a degradação biótica é a principal via de remoção de DDT e que o ponto principal para transformação de DDT ocorre na zona com maior densidade de minhocas (Figura 3). Comprovaram que as minhocas melhoraram a remoção do DDT de solo contaminado, principalmente por digestão, atividade metabólica de substrato orgânico, e por promover a degradação via microrganismos endógenos.

Figura 3 - Resíduos de DDT em colunas de solo nas diferentes configurações: solo estéril sem minhocas (S); solo não estéril sem minhocas (N); solo estéril com minhocas (SE); e solo não estéril com minhocas (NE).

Linhas pontilhadas indicam o tempo da amostragem destrutiva.



Fonte: Adaptado de Xu et al. (2019).

4.2. Processos Abióticos

Processos bióticos através da degradação microbiana completa do DDT são extremamente lentos, podendo levar muitos anos. Por isso, é fundamental a investigação e a otimização de outras técnicas de remediação para remover DDT de solos contaminados (XU et al., 2019).

O ferro zero-valente (ZVI) é um forte agente redutor, não tóxico e de custo relativamente baixo comparado a outros metais de valência zero, além disso seu custo ainda poderia ser reduzido com uso de subprodutos. Assim, a aplicação de ZVI em áreas contaminadas com organoclorados é um dos processos físico-químicos que vem sendo avaliados na remediação de água, solos e sedimentos, na qual a degradação dos poluentes ocorre por desalogação redutiva em correspondência à oxidação do ferro metálico em ferro divalente ou trivalente (KANG et al., 2018; ORTÍZ; VELASCO, 2019).

Nanopartículas de ferro zero-valente (nZVI) possuem maior área superficial, capacidade adsorptiva e reatividade comparadas às de tamanhos maiores (escala micro), sendo, dessa forma, mais eficazes na degradação dos poluentes tóxicos. Entretanto, em razão dessas propriedades, ocorre adsorção entre as próprias nanopartículas e entre elas e as partículas do solo, dificultando o acesso de nZVI à região de destino, diminuindo ainda a reatividade. Diante disso, observou-se que aplicações de nZVI no tratamento de águas contaminadas apresentam alta eficiência no processo de remediação, enquanto em meio poroso devido ao problema relacionado ao transporte dessas partículas há redução na grande eficiência do processo. Como o DDT tem maior afinidade com o solo, a remediação envolvendo ferro metálico no tratamento de solos contaminados com DDT necessitam de maiores investigações a fim de otimizar os parâmetros do processo (KANG et al., 2018; ORTÍZ; VELASCO, 2019).

Kang et al. (2018) avaliaram o desempenho da degradação de DDT em solo contaminado por redução com ZVI na forma de pó sub-microestruturado (SMZVI), com partículas semelhantes a placas fabricadas através de moagem de pós de ferro industrialmente reduzidos. Os resultados indicaram que partículas de SMZVI (tipo placa) promoveram maiores remoções de DDT do solo do que os pós comerciais de ZVI sob condições ácidas, também avaliados no estudo. Fatores como dosagem de SMZVI, adição de surfactante e ácido e razão sólido/líquido foram identificados como relevantes na degradação do DDT. Ao final, foi constatado o potencial de aplicação de SMZVI no tratamento de solo contaminado com DDT, no qual mais de 95% de degradação de DDT foi alcançada em 80 min (concentração inicial de DDT no solo de 5 ppm). Alguns produtos de reação menos clorados, além do DDD, foram identificados, entre eles: DDMS (1-cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano) e DDNS (2,2-bis(pclorofenil)etano).

Sistemas bimetálicos, com ferro associado a outro metal com diferente potencial de oxidação, como paládio, níquel e cobre, vêm sendo empregados na tentativa de otimizar a degradação de compostos organoclorados. Nos sistemas bimetálicos, o metal do núcleo deve possuir menor potencial de oxidação (ferro, por exemplo), pois atua como ânodo e disponibiliza o poder de redução para descloração redutiva, enquanto o metal do revestimento atua como cátodo, onde o processo de redução ocorre. Alguns metais podem atuar como catalisador na reação aumentando a eficiência do processo, porém há um aumento do custo. Por isso, a aplicação de metais não catalíticos no revestimento de sistemas bimetálicos recebe cada vez mais atenção para remediação de água, sedimentos e solos contaminados com organoclorados, devido ao menor custo associado (ORTÍZ; VELASCO, 2019).

Com base no exposto, Ortíz e Velasco (2019) avaliaram os tratamentos com ZVI e com o par galvânico Fe^0/Cu^0 na degradação de solos contaminados com pesticidas organoclorados, com ensaios em escala de microcosmo e em reator de bancada. Três solos foram coletados de regiões diferentes: antiga fábrica de pesticidas, antiga fábrica de químicos, e de região de floricultura. Os compostos DDT, DDD, DDE, endosulfan e endrin foram selecionados como representativos e acompanhados ao longo do processo. As partículas de ferro zero foram preparadas a partir da película exterior de arestas de ferro coletadas na oficina da universidade (tamanho final inferior a 0,42 mm), e foram comparadas a pó de ferro comercial nos ensaios de microcosmos. Como não houve variação significativa pela origem do ferro, os ensaios seguintes foram realizados com o ferro metálico residual.

Os resultados obtidos por Ortíz e Velasco (2019) revelaram uma redução nas concentrações dos compostos sob acompanhamento nas duas escalas através da aplicação dos tratamentos tanto com Fe^0 quanto com Fe^0/Cu^0 , indicando o potencial para aumento de escala. O efeito do cobre foi insignificante na degradação do DDT, mas impulsionou melhores resultados na degradação dos compostos DDD, DDE e endrin. Por fim, o emprego de ferro residual e a utilização de solos contaminados reais são pontos positivos do estudo, que ao mesmo tempo dificultam a investigação. Porém, a produção de intermediários a partir do DDT e uma baixa eficiência na remoção de endrin sinalizam para necessidade de novos estudos de otimização do processo, para que proporcione melhores resultados, assim como uma investigação mais aprofundada, para verificar a viabilidade para aplicação *in situ* da técnica.

A lavagem por surfactantes está entre os processos abióticos e é considerada uma das técnicas mais promissoras e eficientes para remoção de organoclorados do solo, especialmente quando integrada a outras técnicas de remediação. Os surfactantes possuem estrutura anfifílica,

parte hidrofílica e parte hidrofóbica, sendo capazes de promover o aumento da dessorção das partículas do solo, da solubilidade e da biodisponibilidade dos poluentes orgânicos na fase aquosa. Diversos fatores precisam ser avaliados para uma aplicação bem sucedida, como a seleção do surfactante, que precisa apresentar baixa afinidade com a fase sólida, alta capacidade de solubilização para DDT e alta eficiência em promover a dessorção do DDT do solo contaminado, além da concentração apropriada do surfactante (LV; CHEN; WANG, 2017; SUN et al., 2018; ZHANG et al., 2019).

Quanto à aplicação *in situ*, a abordagem para lavagem com espuma de surfactante, comparada a utilização de solução de surfactante, permite uma varredura mais uniforme e eficiente para sistemas heterogêneos, reduzindo fluxos preferenciais e gravitacionais, na remoção dos contaminantes. Nesse contexto, as características estáticas da espuma, como espumabilidade (capacidade de gerar espuma) e estabilidade (capacidade de resistir à quebra de bolha), são critérios importantes para a seleção do surfactante (LV; CHEN; WANG, 2017; SHI et al., 2018).

Lv, Chen e Wang (2017) avaliaram o desempenho geral dos surfactantes Tween-80 (ou polissorbato 80, $C_{64}H_{124}O_{26}$), TX-100 (polietilenoglicol-terc-octilfenil éter, $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ ($n = 9-10$)) e Brij-35 (polioxietileno (23) lauril éter, $C_{58}H_{118}O_{24}$) na remediação de solo contaminado com DDT por lavagem com espuma de surfactante. A adsorção dos surfactantes no solo e a capacidade de solubilização para o DDT foram aspectos investigados em experimentos em batelada, enquanto a eficiência de dessorção do DDT do solo e a determinação da espumabilidade e da estabilidade da espuma dos surfactantes foram avaliadas por experimentos em coluna. Os resultados indicaram que a eficiência de dessorção do DDT do solo foi amplamente influenciada pela capacidade de aumento de espuma, estabilidade e solubilidade, e quanto maior esses fatores, maior a eficiência de remediação do solo contaminado por DDT. Entre os surfactantes avaliados, o TX-100 apresentou maior eficácia na remediação usando a lavagem com espuma, resultando numa remoção de DDT em torno de 64% entre 30 a 40 min de reação.

As vantagens associadas à técnica de lavagem com espuma de surfactante podem contribuir para o transporte de nanopartículas de ferro zero valente (nZVI) em subsuperfície na remediação de solo contaminado com DDT (SHI et al., 2018). Segundo Shi et al. (2018), alguns estudos comprovaram que a espuma é um bom veículo para nZVI em meios porosos insaturados. Então, Shi et al. (2018) avaliaram diferentes transportadores para o fornecimento de nZVI como agente de remediação em solo arenoso contaminado com DDT. Comparando

água, solução de surfactante e espuma de surfactante (lauril éter sulfato de sódio – SLES), observaram que a espuma de surfactante possui melhor habilidade de transporte, com maior varredura das nanopartículas injetadas, permitindo maiores eficiências de remoção de DDT. Além disso, quanto maior o tamanho das partículas do solo e maior a concentração do surfactante, melhor a migração do nZVI e maior a eficiência de remoção do DDT.

Com a aplicação da técnica de lavagem do solo com surfactante, torna-se importante a investigação de pós-tratamentos para as soluções de lavagem. Segundo Zhang et al. (2019), alguns estudos apresentam a eficácia da adsorção seletiva de carvão ativado na remoção de contaminantes da solução de surfactante. Porém, são limitados os estudos envolvendo o descarte e a reutilização das soluções de lavagem, ainda com avaliação dos efeitos de variáveis operacionais, como características do solo e pesticidas organoclorados, após a remediação de solo contaminado por organoclorados (ZHANG et al., 2019).

Nesse contexto, Zhang et al. (2019) investigaram a remoção de pesticidas organoclorados (OCPs) de dois solos contaminados reais, oriundos de áreas de antigas fábricas de OCPs, através da lavagem com surfactante Triton X-100 (TX-100) em conjunto com um tratamento da solução de lavagem por adsorção de carvão ativado em pó (PAC). Dentre os dois solos avaliados nesse estudo, apenas um deles estava contaminado com DDT, DDD e clordeno, o qual apresentava basicamente textura silte argilosa. Os efeitos de dosagem de surfactante, razão líquido/solo e tempo de extração foram examinados no processo. A partir dos resultados, verificaram um aumento na remoção dos OCPs com o aumento de TX-100 e da razão líquido/sólido. As características e as concentrações iniciais dos contaminantes e a textura do solo foram outros fatores observados com grande influência na remoção dos OCPs. Por fim, a aplicação do PAC como adsorvente comprovou sua eficácia pela redução significativa dos contaminantes das soluções de lavagem TX-100, e a solução de TX-100 regenerada demonstrou capacidade de reutilização para 2-3 ciclos de tratamento. Assim, esse estudo através da lavagem com surfactante combinada com a adsorção seletiva por carvão ativado em solos contaminados reais multicomponentes é capaz de fornecer informações importantes, inclusive operacionais, para aplicações de remediação *in situ* envolvendo pesticidas organoclorados.

Outro adsorvente bastante empregado na remediação de áreas contaminadas é a zeólita, devido às suas atraentes propriedades para aplicações ambientais, como alta capacidade de troca catiônica, capacidade adsorptiva, estrutura cristalina com tamanhos de poros uniformes e afinidade por metais pesados. As zeólicas são altamente aplicadas na restrição da mobilidade de

metais pesados no solo, e podem ser utilizadas na remoção de compostos orgânicos hidrofílicos ou hidrofóbicos dependendo da razão Si/Al (AHMED; TAHA; TAHA, 2018).

A aplicação de nanomateriais na remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados é inovadora. As nanopartículas permitem acelerar o processo devido à sua elevada área superficial. Assim, Ahmed, Taha e Taha (2018) avaliaram o desempenho da zeólita ferrierita, como adsorvente, com uso da nanotecnologia para remoção de DDT do solo contaminado. A zeólita ferrierita possui partículas grandes com nanoporos em sua estrutura, área superficial de $12\text{ m}^2/\text{g}$, sendo composta basicamente por 66% de SiO_2 , 12,3% de Al_2O_3 , 5,9% de Fe_2O_3 , 3,2% de CaO , 2,0% de K_2O , 1,8% de Na_2O e 1,7% de MgO . O solo, classificado como areia argilosa, foi contaminado em laboratório com DDT. Os resultados mostraram que a zeólita possui capacidade limitada de adsorção para o DDT, com máximo alcançado em torno de 28%. A eficácia do tratamento foi altamente influenciada pela quantidade de zeólita e pelo pH do meio, em que o aumento do primeiro fator e utilização de meios ácidos (captação máxima em torno de 3,0) foram capazes de melhorar o percentual de adsorção.

Os resultados obtidos por Ahmed, Taha e Taha (2018) inicialmente poderiam ser considerados insignificantes, no entanto fornecem informações básicas através da aplicação da técnica de forma isolada de adsorção com nanopartículas para remediação de solo contaminado com DDT. Diante dessas informações, estudos posteriores podem avaliar a aplicação das nanopartículas de zeólita em processos integrados, como num pós-tratamento para remoção de organoclorados da solução de lavagem após aplicação da técnica de lavagem com surfactantes em solos contaminados, tal qual avaliado por Zhang et al. (2019).

Outra técnica físico-química que vem sendo investigada nos últimos anos para remediação de solos contaminados com poluentes orgânicos é a eletroquímica, a qual promove a migração ou remoção dos compostos pela aplicação de uma corrente elétrica, que geralmente ocorre por dois ou mais eletrodos implantados no solo contaminado. A força motriz do campo elétrico geralmente ocorre pelo fluxo osmótico e transporte dos contaminantes em direção às câmaras de eletrodos. No entanto, a remoção dos poluentes orgânicos persistentes é dificultada por essa forma devido à baixa solubilidade no eletrólito, sendo essa uma limitação da técnica. Por isso, a eletrocinética associada a outras técnicas de tratamento, como biorremediação e oxidação química, ou a agentes facilitadores, como dessorventes orgânicos, nanopartículas ou oxidantes tem sido bastante avaliada devido ao aumento observado no potencial de remediação em áreas contaminadas por poluentes orgânicos (NI et al., 2018; SUANON et al., 2020).

Segundo Suanon et al. (2020), o surfactante não-iônico Triton X-100, amplamente usado na lavagem com surfactantes de áreas contaminadas com poluentes orgânicos, pode ser empregado como eletrólito em conjunto com a oxidação química sob a abordagem da eletrocinética em solos contaminados. Assim, Suanon et al. (2020) avaliaram a combinação dessas técnicas para remediação de um solo contaminado com pesticidas organoclorados. A área contaminada era um antigo terreno baldio de uma indústria farmacêutica, onde os contaminantes detectados foram tictorobenzeno, pentaclorobenzeno e hexaclorobenzeno, DDT, DDD e DDE. Os resultados aplicando apenas a eletrocinética apresentaram menor eficiência para remoção dos poluentes, devido à hidrofobicidade e, consequentemente, à baixa disponibilidade desses em solução. A aplicação do surfactante TX-100 no processo eletrocinético melhorou significativamente a eficiência de remoção dos poluentes, alcançando até 88% de remoção em 15 dias, confirmando o papel fundamental do TX-100 na remediação do solo contaminado com pesticidas organoclorados.

Ni et al. (2018) avaliaram o desempenho da eletrocinética isolada e da combinação das técnicas eletrocinética com Fenton, e em seguida investigaram a otimização da eletrocinética Fenton, na remediação de solos historicamente contaminados com pesticidas organoclorados. O Fenton, que ocorre por reações de oxirredução através da geração dos radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$), é um processo oxidativo avançado comumente empregado devido ao baixo custo e baixo impacto ambiental e um bom desempenho. Segundo Ni et al. (2018), a combinação do Fenton com a eletrocinética já pode ser considerada viável na remediação de solos contaminados com poluentes orgânicos. Porém dados referentes à caracterização e propriedades a partir da combinação das técnicas em solos contaminados reais são escassos, onde há presença de multicomponentes. Assim, em seu trabalho, um solo contaminado real foi caracterizado e utilizados nos ensaios de remediação. Os compostos do solo foram identificados e quantificados, porém o acompanhamento dos processos foi baseado nas concentrações de isômeros de hexaclorociclohexano (HCH) e DDT, selecionados como compostos representativos.

A partir dos resultados, Ni et al. (2018) observaram que o tratamento apenas por eletrocinética apresentou baixa eficiência (30,5% para HCHs e 25,9% para DDTs). O emprego da combinação das técnicas promoveu uma remoção de 61% para α -HCH e 40% para p,p-DDT, que ainda enfrentou dificuldades devido à baixa solubilidade dos poluentes. Por isso, com a otimização das técnicas combinadas, melhores resultados foram atingidos, com remoção de 81,2% para α -HCH e 72,6% para p,p-DDT em 15 dias de tratamento. No geral, a remoção de

DDTs foi inferior à dos HCHs, justificado pelo maior tamanho da molécula e à existência de mais de um grupo de clorobenzeno na estrutura. Os resultados encontrados por Ni et al. (2018) confirmaram a maior eficiência com aplicação das técnicas combinadas e demonstraram a viabilidade da eletrocinética-Fenton para remoção dos contaminantes orgânicos em solos historicamente contaminados.

5. DISCUSSÃO CRÍTICA

Este capítulo engloba uma discussão em torno de aspectos importantes e lacunas observadas nos artigos de pesquisa demonstrados no Cap. 4, no qual foram apresentadas técnicas de remediação mais estudadas nos últimos anos para tratamento de solo contaminado por DDT, além de alguns resultados e discussões. A Figura 4 apresenta uma comparação entre as quantidades de publicações ao longo dos anos, a partir de 1995, para essas técnicas de remediação com solos contaminados por DDT. A busca foi realizada pelo Scopus utilizando as palavras-chave solo contaminado e DDT ou *dichlorodiphenyltrichloroethane* em título, resumo e palavras-chave para todas as buscas e os demais termos relacionados a cada técnica empregados na busca encontram-se na Tabela 4, a qual contém ainda o total de publicações apresentados em cada caso.

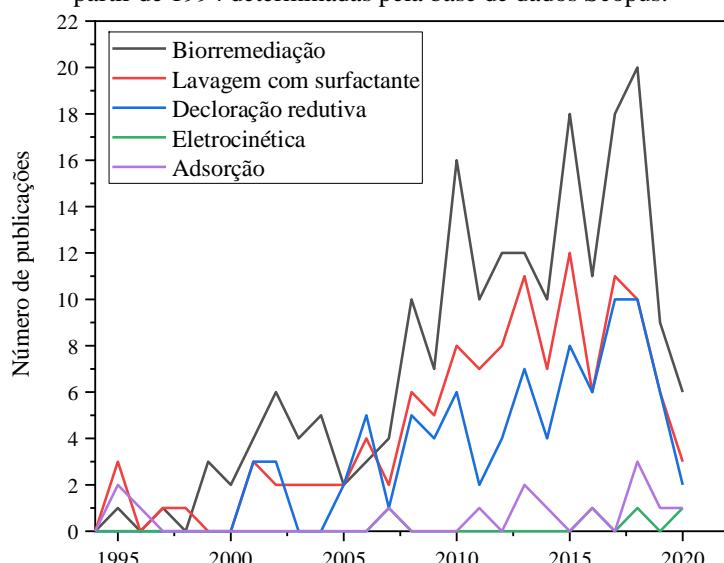
Tabela 4 - Palavras-chave e número total de publicações para cada técnica de remediação apresentada no Cap. 4 envolvendo solos contaminados por DDT.

Processo	Biorremediação	Lavagem com surfactante	Descloração reductiva	Eletrocincética	Adsorção
Palavras-chave	<i>biodegradation</i> ou <i>bioremediation</i>	<i>soil washing</i> ou <i>surfactant</i>	<i>dechlorination</i> ou <i>ZVI reduction</i>	<i>electrochemistry</i> ou <i>electrokinetic</i>	<i>Adsorption, remediation, adsorbent*</i> ou <i>sorbent*</i> ou <i>absorbent*</i>
Total	197	123	89	4	15

*A busca por esses termos foi realizada em todos os campos; enquanto nos demais foi em título, resumo e palavras-chave.

Fonte: Autoria própria.

Figura 4 - Publicações envolvendo as técnicas de remediação (biorremediação, lavagem com surfactante, descloração reductiva, eletrocincética e adsorção) aplicadas em solos contaminados por DDT ao longo dos anos a partir de 1994 determinadas pela base de dados Scopus.



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado pela Tabela 4, assim como pela Figura 4, as técnicas de remediação mais investigadas para o tratamento de solos contaminados por DDT são biorremediação e lavagem com surfactantes. A eletrocinética é uma técnica mais recente comparada às demais, com primeira publicação em 2007 e as demais a partir de 2016, além disso três das publicações envolveram a aplicação em conjunto com outra técnica. Quanto à adsorção, realizando a busca apenas com os termos adsorção e remediação foram identificadas 199 publicações. Entretanto, a adsorção nesse caso estava relacionada tanto a publicações envolvendo adsorção como técnica de remediação através do emprego de um adsorvente, quanto a publicações que apenas avaliaram a adsorção por matéria orgânica dissolvida ou pelo próprio solo. Por isso, a fim de restringir a busca na tentativa de descartar as publicações em que a adsorção não foi aplicada como processo remediativo, adicionou-se a palavra-chave adsovente, sorvente ou absorvente, resultando em apenas 15 publicações, nas quais uma grande parte estava relacionada a aplicação de mais de um processo no tratamento do solo.

De acordo as propriedades do DDT, apesar da baixa pressão de vapor, ele é amplamente detectado na atmosfera, tornando-se importante o cuidado com a fase vapor ao longo dos ensaios experimentais. Nesse contexto, observou-se que os artigos apreciados empregam metodologias consistentes em seus trabalhos, com técnicas de análise e métodos utilizados nos ensaios laboratoriais de forma adequada, mantendo o cuidado para evitar perdas por volatilização, apesar de não quantificar a fase vapor.

Em relação aos ensaios experimentais, estudos com solos contaminados em laboratório permitem maior controle dos parâmetros experimentais, o que é necessário para obtenção de informações iniciais mais confiáveis. Porém, em situações reais, potenciais interações entre produtos químicos coexistentes e os constituintes do solo podem influenciar no comportamento e na degradação dos contaminantes. Parte das pesquisas envolvendo técnicas de remediação do solo contaminado por DDT utilizaram solos contaminados em laboratório, mas um ponto positivo é que uma boa parte delas vem utilizando solos contaminados reais, especialmente de áreas agrícolas. O uso de solos contaminados reais, apesar de introduzir maior complexidade ao estudo, devido a maior sorção dos contaminantes ao solo, menor confiabilidade dos dados e possibilidade de interferentes, é importante pois aproximam cada vez mais os dados às condições reais.

Além disso, avaliação com um único tipo de solo, como na maioria dos trabalhos, restringe a possibilidade de aplicação em situações reais, visto que as características do solo

possuem forte influência no processo de degradação. Na prática, como a contaminação percorre diferentes compartimentos ambientais, faz-se necessário estudos com diferentes tipos de solo a fim de verificar o comportamento e a eficiência dos processos em diferentes condições, inclusive em solos com contaminações mais antigas.

Quanto à dimensão do processo, ensaios de tratabilidade, a nível laboratorial e piloto, são extremamente importantes e devem ser realizados de forma sistemática e com maior controle possível do processo para fornecer informações confiáveis e apoiar o aumento de escala. Entretanto, foi observado uma escassez de trabalhos publicados com aplicações de campo, como estudos de caso, a maioria das pesquisas foi realizada em laboratório, o que pode produzir resultados um pouco diferentes dos obtidos em remediações *in situ*. Logo, existe a necessidade de investigações dos processos em maior escala e da publicação desses resultados, fundamentais para validação da eficiência e viabilidade da técnica desenvolvida.

No geral, é possível encontrar inúmeros artigos de pesquisas com tratamento de solo contaminado com DDT empregando as mais diversas técnicas de remediação. Porém, ainda existem lacunas e é imprescindível a realização de estudos de otimização das técnicas, visando aplicações em escala de campo de maior eficiência com menor custo, menor impacto ambiental e menor tempo de processo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho foi capaz de apresentar o comportamento da contaminação por diclorodifeniltricloroetano (DDT) em subsuperfície e congregar os principais artigos de pesquisa dos últimos anos relacionados a técnicas de remediação de solo contaminado por DDT, trazendo uma compilação de informações e orientações para futuras pesquisas nessa área de estudo.

Diferentes técnicas de remediação vêm sendo avaliadas com destaque às de biorremediação e lavagem com surfactantes. Apesar do maior tempo despendido na biorremediação, esta é a técnica de remediação mais estudada para o tratamento de solo contaminado por poluentes orgânicos, assim como para o DDT, pela sua efetividade associada a menores impactos ambientais e menores custos de processo comparado a outras técnicas.

Nesse contexto, técnicas como a bioestimulação podem ser empregadas a fim de instigar o desenvolvimento microbiano endógeno, ou, caso o local não possua microrganismos endógenos com potencial para degradar o poluente alvo, a aplicação da bioaumentação através

da inoculação de microrganismos exógenos pode ser uma boa alternativa para o emprego da biorremediação. Ambas são capazes de melhorar as condições de biodegradação do contaminante, acelerando o processo natural de degradação e diminuindo o tempo da biorremediação.

Entretanto, a hidrofobicidade do DDT foi a principal dificuldade encontrada na aplicação da maioria das técnicas, especialmente na biorremediação. Para contornar essa limitação, alguns estudos avaliaram a adição de surfactantes em conjunto com outras técnicas de remediação, pois eles permitem o aumento da dissolução do contaminante em fase aquosa tornando-o disponível para degradação.

Verifica-se que o efeito sinérgico da combinação de técnicas pode ser uma excelente maneira de melhorar a eficácia da remediação, agregando os pontos positivos de cada técnica e solucionando as dificuldades encontradas, sempre ponderando o custo final do processo. Dessa maneira, em concordância com as pesquisas que vêm sendo realizadas para o tratamento de solo contaminado com DDT e outros organoclorados, a aplicação das técnicas de biorremediação e adição de surfactantes em conjunto demonstrou ser bastante promissora, necessitando ainda de estudos para otimização e maior compreensão do processo, com avaliação do aumento de escala e maior similaridade com situações reais. Ademais, pode-se avaliar a otimização do processo combinado envolvendo biosurfactante, que possuem menor toxicidade comparado aos surfactantes sintéticos, no intuito de reduzir os impactos ambientais e manter o processo o mais ecologicamente correto possível.

Vantagens e limitações serão encontradas em todas as técnicas de remediação. Além disso, na prática, diversos fatores influenciam fortemente a eficiência do processo de remediação, entre eles estão classe e concentração dos contaminantes, extensão da contaminação, comportamentos afetados e suas características geológicas e hidrogeológicas, condições biológicas e climáticas do local, tempo requerido para o tratamento, viabilidade econômica. Por isso, é extremamente importante destacar que esses fatores devem ser observados na seleção do tratamento adequado e cada caso de contaminação deve ser analisado em detalhes e de forma única.

A seleção da técnica de remediação a ser empregada e a eficiência de sua aplicação na área contaminada dependerá das etapas anteriores da gestão de áreas contaminadas, como avaliação preliminar, investigação confirmatória e detalhada, além da avaliação de risco a saúde humana. Desse modo, é fundamental que se tenha uma investigação de qualidade para o sucesso final de todo o gerenciamento da área contaminada. Destaca-se ainda a importância dos estudos

com ensaios de tratabilidade e em escala piloto, com aumento gradual de escala e complexidade, para fornecer informações básicas e seguras do processo, imprescindíveis para estudos finais com aplicação *in situ*.

REFERÊNCIAS

AHMED, S. M.; TAHA, M. R.; TAHA, O. M. E. Kinetics and isotherms of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) adsorption using soil–zeolite mixture. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 3, n. 1, p. 1–20, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s41204-017-0033-8>>.

ALMEIDA, W. de et al. Agrotóxicos. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 1, n. 2, p. 220–249, jun. 1985.

ATSDR. **Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2020.

BESBELLI, N. **DDT (PIM 127)DDT - International Programme on Chemical Safety (IPCS), INCHEM**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim127.htm#PartTitle:1. DDT>>. Acesso em: 24 mar. 2020.

BRASIL. **LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L7802.htm>. Acesso em: 16 mar. 2020.

CEPEA; CNA; FEALQ. **PIB DO AGRONEGÓCIO CRESCE 3,81% EM 2019**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/Cepea_PIB_CNA_2019.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2020.

CEQUINEL, J. C.; RODRIGO, L. C. P. **Material Técnico - Intoxicações agudas por agrotóxicos: Atendimento inicial do paciente intoxicado**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.saude.pr.gov.br/arquivos/File/IntoxicacoesAgudasAgrotoxicos2018.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2020.

CHATTOPADHYAY, S.; CHATTOPADHYAY, D. Remediation of DDT and Its Metabolites in Contaminated Sediment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 4, p. 248–264, 26 dez. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s40726-015-0023-z>>. Acesso em: 10 set. 2019.

CNA. **Panorama do Agro | Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA)**. Disponível em: <<https://www.cnabrasil.org.br/cna/panorama-do-agro>>. Acesso em: 16 mar. 2020.

DING, K.; DURAN, M.; XU, W. The synergistic interaction between sulfate-reducing bacteria and pyrogenic carbonaceous matter in DDT decay. **Chemosphere**, v. 233, p. 252–260, 2019a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.208>>.

DING, K.; DURAN, M.; XU, W. The synergistic interaction between sulfate-reducing bacteria and pyrogenic carbonaceous matter in DDT decay. **Chemosphere**, v. 233, p. 252–260, 1 out. 2019b.

EGOROVA, D. O. et al. Bioremediation of soil contaminated by dichlorodiphenyltrichloroethane with the use of aerobic strain *Rhodococcus wratislaviensis* Ch628. **Eurasian Soil Science**, v. 50, n. 10, p. 1217–1224, 2017.

FLORES, A. V. et al. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, n. 2, p. 111–124, dez. 2004.

FOGHT, J. et al. Bioremediation of DDT-Contaminated Soils: A Review. **Bioremediation Journal**, v. 5, n. 3, p. 225–246, 3 jul. 2001. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/20018891079302>>. Acesso em: 10 set. 2019.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 16 mar. 2020.

JIN, X. et al. Shorter interval and multiple flooding-drying cycling enhanced the mineralization of 14 C-DDT in a paddy soil. **Science of the Total Environment**, v. 676, p. 420–428, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.284>>.

KANG, S. et al. Ball Milling-Induced Plate-like Sub-microstructured Iron for Enhancing Degradation of DDT in a Real Soil Environment. **ACS Omega**, v. 3, n. 6, p. 6955–6961, 2018.

KENGARA, F. O. et al. Evidence of non-DDD pathway in the anaerobic degradation of DDT in tropical soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 9, p. 8779–8788, 2019.

LV, C.; CHEN, J.; WANG, X. Evaluation of surfactant performance in in situ foam flushing for remediation of dichlorodiphenyltrichloroethane-contaminated soil. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 3, p. 631–638, 2017.

MA, F. et al. Degradation of DDTs in thermal desorption off-gas by pulsed corona discharge plasma. **Chemosphere**, v. 233, p. 913–919, 1 out. 2019.

MAGALHÃES, V. M. de A.; CHIAVONE FILHO, O.; VIANNA, M. M. G. R. Comportamento de contaminantes orgânicos em subsuperfície. In: **A Diversidade de Debates na Pesquisa em Química 2**. Ponta Grossa: Atena Editora, p. 57–75, 2020.

MAHMOOD, I. et al. Effects of pesticides on environment. In: **Plant, Soil and Microbes: Volume 1: Implications in Crop Science**. [s.l.] Springer International Publishing, p. 253–269, 2016.

MEFTAUL, I. M. et al. Pesticides in the urban environment: A potential threat that knocks at the door. **Science of the Total Environment**, v. 711, p. 134612, 1 abr. 2020.

NI, M. et al. Electrokinetic-Fenton remediation of organochlorine pesticides from historically polluted soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 12, p. 12159–12168, 2018.

ORTÍZ, I.; VELASCO, A. Degradation of DDT, endrin, and endosulfan in polluted-soils by zero-valent iron (Fe0) and zero-valent iron-copper (Fe0-Cu0) treatments. **Revista Mexicana de Ingenieria Química**, v. 18, n. 3, p. 875–888, 2019.

PATRICK, A. **Determinação de compostos organoclorados e hidrocarbonetos poliaromáticos na Lagoa de Carapicuíba – SP**. [s.l: s.n.]. Universidade de São Paulo, 2007.

PAUTASSO, M. **Ten Simple Rules for Writing a Literature Review**. *PLoS Computational Biology* Public Library of Science. [s.l: s.n.]. jul. 2013.

PURNOMO, A. S. et al. Bioremediation of DDT contaminated soil using brown-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 5, p. 691–695, 1 ago. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830511000680>>. Acesso em: 10 set. 2019.

SHI, L. et al. Effects of carrier on the transport and DDT removal performance of nanozerovalent iron in packed sands. **Chemosphere**, v. 209, p. 489–495, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.123>>.

SUANON, F. et al. Organochlorine pesticides contaminated soil decontamination using TritonX-100-enhanced advanced oxidation under electrokinetic remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, 5 jul. 2020.

SUDHARSHAN, S. et al. DDT remediation in contaminated soils: a review of recent studies. **Biodegradation**, v. 23, n. 6, p. 851–863, 21 nov. 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10532-012-9575-4>>. Acesso em: 10 set. 2019.

SUN, J. et al. Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 724–740, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.271>>.

US EPA. **DDT - A Brief History and Status**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/ddt-brief-history-and-status#maincontent>>. Acesso em: 24 mar. 2020.

WANG, B. et al. Biosurfactant-producing microorganism *Pseudomonas* sp. SB assists the phytoremediation of DDT-contaminated soil by two grass species. **Chemosphere**, v. 182, p. 137–142, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.123>>.

WANG, X. et al. Surfactant-enhanced bioremediation of DDTs and PAHs in contaminated farmland soil. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 39, n. 13, p. 1733–1744, 2018a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1337235>>.

WANG, X. et al. Surfactant-enhanced bioremediation of DDTs and PAHs in contaminated farmland soil. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 39, n. 13, p. 1733–1744, 2018b.

WHO. Preventing disease through healthy environments exposure to highly hazardous pesticides: A major public health concern. [s.l: s.n.].

XIE, H. et al. Biodegradation of DDE and DDT by Bacterial Strain *Stenotrophomonas* sp. DXZ9. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 07, n. 05, 2017.

XIE, H.; ZHU, L.; WANG, J. Combined treatment of contaminated soil with a bacterial *Stenotrophomonas* strain DXZ9 and ryegrass (*Lolium perenne*) enhances DDT and DDE remediation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 32, p. 31895–31905, 2018.

XU, H. J. et al. Removal of persistent DDT residues from soils by earthworms: A mechanistic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, n. June 2018, p. 622–631, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.043>>.

YOGUI, G. T. **Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica).** 2002. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21133/tde-17032002-115002/>>. Acesso em: 18 mar. 2020.

ZHANG, S. et al. Remediation of Organochlorine Pesticide-Contaminated Soils by SurfactantEnhanced Washing Combined with Activated Carbon Selective Adsorption. **Pedosphere**, v. 29, n. 3, p. 400–408, 2019. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60328X](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60328X)>.