

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

PAOLA GEWEHR STUMPF

Técnicas explorativas de remediação de áreas contaminadas com organoclorados

São Paulo
2024

Paola Gewehr Stumpf

Técnicas explorativas de remediação de áreas contaminadas com organoclorados

Versão Corrigida

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

Orientador: René Peter Schneider

São Paulo

2024

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.

Catálogo-na-publicação

Stumpf, Paola

Técnicas explorativas de remediação de áreas contaminadas com organoclorados / P. Stumpf -- São Paulo, 2024.

39 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.Organoclorados 2.Remediação do solo 3.Áreas contaminadas 4.Águas subterrâneas 5.Contaminação do solo I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

RESUMO

STUMPF, Paola Gewehr. Técnicas explorativas de remediação de áreas contaminadas com organoclorados. 2024. 39 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

Esta monografia buscou explorar as técnicas e metodologias de remediação aplicadas em áreas contaminadas por solventes organoclorados, bem como interpretar as informações coletadas com o intuito de avaliar as vantagens e desvantagens de cada uma das técnicas e metodologias para uma tomada de decisão mais assertiva em futuras remediações de áreas contaminadas por estes contaminantes. Os organoclorados são compostos químicos persistentes e tóxicos que podem contaminar o solo e a água subterrânea. A remediação de áreas contaminadas com estes compostos é crucial para proteger o meio ambiente e a saúde humana. Através de levantamento bibliográfico, foram obtidas as características físico-químicas dos compostos organoclorados de maior relevância para o contexto do gerenciamento de áreas contaminadas (tricloroeteno, tetracloroeteno, 1,2-dicloroeteno-cis, 1,2-dicloroeteno-trans, 1,1-dicloroeteno e cloreto de vinila). Foram coletadas informações acerca dos processos de degradação que esses contaminantes podem enfrentar no ambiente subterrâneo. Vale ressaltar a importância do fato de que alguns subprodutos da degradação apresentam maior toxicidade em comparação com os contaminantes originais, originando-se destes, e têm a tendência de se acumular no aquífero por períodos mais extensos. Também foram abordadas algumas técnicas de remediação para este tipo de contaminantes, entre elas, atenuação natural monitorada, nano partículas de ferro zero, oxidação química *in-situ*, injeção de ozônio e tratamento térmico *in-situ*. A partir dos dados levantados foi possível elencar as vantagens e desvantagens do uso de cada uma das técnicas apresentadas. A atenuação natural monitorada visa a redução de massa de contaminante sem intervenção humana para potencializar a biodegradação no ambiente. As nano partículas de ferro zero atuam através de processos de redução química. Já a oxidação química *in-situ* promove a degradação dos contaminantes por meio de reações químicas. A injeção de ozônio é uma técnica de remediação que promove a degradação do contaminante. E a técnica de tratamento térmico *in-situ* (ERH) envolve a aplicação de calor ao subsolo para vaporizar ou aumentar a mobilidade dos compostos orgânicos. A escolha da estratégia de remediação para compostos organoclorados depende de uma avaliação cuidadosa das características do local, das propriedades dos contaminantes e das considerações econômicas.

Palavras-chave: Organoclorados. Remediação do solo. Áreas contaminadas. Águas subterrâneas. Contaminação do solo.

ABSTRACT

STUMPF, Paola Gewehr. Técnicas explorativas de remediação de áreas contaminadas com organoclorados. 2024. 39 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

In Remediation techniques and methodologies applicable for the remediation of areas contaminated by organochlorine solvents were compiled in this monograph. The advantages and disadvantages of each of the techniques and methodologies were analysed in order to provide a solid basis for decision-making in future remediations of areas contaminated by these contaminants. Organochlorines are persistent and toxic chemical compounds that can contaminate soil and groundwater. Remediation of areas contaminated with these compounds is crucial to protect the environment and human health. The physicochemical characteristics of the most relevant organochlorine compounds in the context of the management of contaminated areas were obtained (trichloroethene, tetrachloroethene, 1,2-dichloroethene-cis, 1,2-dichloroethene-trans, 1,1 -dichloroethene and vinyl chloride). Information was collected about the degradation processes that these contaminants can be exposed to in the underground environment. It is worth highlighting the importance of the fact that some degradation by-products present greater toxicity compared to the original contaminants and have a tendency to accumulate in the aquifer for longer periods. Some remediation techniques for this type of contaminant were also discussed, including monitored natural attenuation, zero valent iron nano particles, *in-situ* chemical oxidation, ozone injection and *in-situ* thermal treatment. The advantages and disadvantages of each of the technique were determined. Monitored natural attenuation aims to reduce the mass of contaminants without human intervention to enhance biodegradation in the environment. Zero valent iron nanoparticles act through chemical reduction reactions. *In-situ* chemical oxidation promotes the degradation of contaminants through chemical oxidation reactions. Ozone injection is a remediation technique that promotes the degradation of the contaminant via an oxidative chemical pathway. The *in-situ* heat treatment (ERH) technique involves heating of contaminated soil to volatilize or to increase the mobility of organic compounds. The choice of remediation strategy for organochlorine compounds depends on a careful assessment of site characteristics, contaminant properties, technical feasibility and economic considerations.

Keywords: Organochlorines compounds. Soil remediation. Contaminated areas. Groundwater. Soil contamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Degradação de organoclorados alifáticos por decloração redutiva e por processos abióticos.....	17
Figura 2 – Resultados da reação de redução do PCE por meio de partículas de ferro zero	23
Figura 3 – Tendência de pH/ORP após a introdução de nano partículas de ferro.....	24
Figura 4 – Exemplo de sistema de oxidação <i>in-situ</i> com permanganato e recirculação	25
Figura 5 – Oxidação do PCE com o permanganato de potássio.....	26
Figura 6 – Fluxograma de injeção de ozônio	30
Figura 7 – Fluxograma de um ERH padrão.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de etenos-clorados.....	15
Tabela 2 – Efeitos térmicos nos solventes clorados.....	31
Tabela 3 – Vantagens e desvantagens de tecnologias de remediação para organoclorados (continua).....	34

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	9
2.	OBJETIVOS	11
2.1	Objetivos específicos	11
3.	JUSTIFICATIVA	12
4.	MÉTODOS.....	14
5.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
5.1	Propriedades dos compostos organoclorados	15
5.2	Mecanismos de degradação dos compostos organoclorados	16
5.2.1	Decloração redutiva.....	17
5.2.2	Cometabolismo.....	18
5.2.3	Oxidação biológica.....	18
5.2.4	Hidrólise	19
5.3	Técnicas e metodologias de remediação para compostos organoclorados	19
5.3.1	Atenuação natural monitorada.....	19
5.3.2	Nano partículas de ferro zero	22
5.3.3	Oxidação química <i>in-situ</i>	24
5.3.4	Injeção de ozônio	28
5.3.5	Tratamento térmico <i>in-situ</i> – resistência elétrica (ERH)	30
6.	DISCUSSÃO	34
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	37
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e da água por organoclorados representa uma preocupação ambiental significativa em todo o mundo, inclusive no Brasil. Os organoclorados são compostos químicos persistentes que resultam frequentemente de atividades industriais pretéritas, como o uso de pesticidas e produtos químicos na produção de bens manufaturados. Essas substâncias têm a capacidade de persistir no ambiente por longos períodos, apresentando riscos à saúde humana e ecossistemas locais.

É notável nos últimos anos um aumento considerável de áreas contaminadas com solventes organoclorados, essas contaminações ocorreram por não se ter conhecimento dos perigos associados ao uso destes solventes. As fontes de contaminação com solventes organoclorados são múltiplas e estão relacionadas à diferentes processos produtivos.

De acordo com Cunha (2010), o uso dos solventes organoclorados surgiu na Alemanha no século XIX e seu uso como desengraxantes aumentou muito na Segunda Guerra Mundial. Os primeiros registros relativos ao uso de compostos organoclorados no Brasil datam de 1946, estes compostos são originários de diferentes fontes: agrotóxicos, indústria de plástico, lavanderias, medicamentos, armas químicas, desengraxantes, produtos de limpeza, solventes, entre outros. Somente na década de 1970, se teve conhecimento sobre o potencial de contaminação dos organoclorados (FERREIRA, 2018). O descarte direto no meio ambiente deste tipo de contaminante foi durante anos uma prática comum no Brasil e no mundo, além do manuseio, transporte, armazenamento e disposição inadequada sem nenhuma preocupação com os efeitos adversos ao meio ambiente, o que resultou em diversas áreas com passivos ambientais.

A partir da década de 1920 os compostos clorados, tetracloroeteno e tricloroeteno ganharam destaque pelo uso (JAFFÉ, 2008). De acordo com Bertolo (2017) outros compostos são de importância na área industrial, o clorofórmio e os isômeros do tricloroetano sendo utilizados como solventes e desengraxantes.

As características destes contaminantes possibilitam a formação de fase livre não aquoso mais densa que água (DNAPL) quando presentes no aquífero, por terem densidade maior que a da água e solubilidade baixa a moderada (BERSCH, 2022). Em função das suas propriedades físico-químicas os solventes clorados migram para camadas mais profundas dos aquíferos ao atingir a zona saturada, deslocando-se por gravidade.

A identificação de inúmeras áreas contaminadas com estes contaminantes, tem resultado em estudos focados nos desenvolvimentos de metodologias e técnicas para a redução dos compostos organoclorados no meio ambiente (FROEHNER; LUZ; MACHADO, 2010).

No contexto brasileiro, a crescente urbanização e industrialização intensificaram a pressão sobre os recursos naturais, aumentando a probabilidade de ocorrência de áreas contaminadas por organoclorados. Diante desse cenário, a busca por técnicas eficazes de remediação torna-se imperativa para mitigar os impactos ambientais e proteger a saúde pública.

Este trabalho se propõe a explorar, por meio de levantamento bibliográfico as técnicas e metodologias de remediação para áreas contaminadas com compostos organoclorados. Por fim, a partir da interpretação das informações obtidas, pretende-se comparar e avaliar os prós e contras de cada uma das técnicas apresentadas para a tomada de decisão em futuras remediações em áreas contaminadas por solventes organoclorados.

Neste contexto, esta monografia examinará as técnicas explorativas de remediação, focando tanto métodos consolidados quanto inovações emergentes. Além disso, serão considerados aspectos regulatórios e desafios específicos do Brasil, proporcionando uma visão abrangente das estratégias adotadas para lidar com a contaminação por organoclorados.

Ao abordar essas questões, esta pesquisa visa contribuir para a compreensão aprofundada das técnicas explorativas de remediação de áreas contaminadas com organoclorados no Brasil, promovendo a disseminação do conhecimento e fornecendo percepções valiosos para a gestão ambiental e tomada de decisões.

2. OBJETIVOS

A presente monografia tem por objetivo explorar as técnicas e metodologias de remediação aplicadas em áreas contaminadas por solventes organoclorados, bem como interpretar as informações coletadas com o intuito de avaliar as vantagens e desvantagens de cada uma das técnicas e metodologias para uma tomada de decisão mais assertiva em futuras remediações de áreas contaminadas por estes contaminantes.

2.1 Objetivos específicos

Como objetivos específicos desta monografia e para alcançar o objetivo geral acima descrito, será realizado o levantamento das principais propriedades dos solventes clorados e os principais mecanismos de degradação destes contaminantes: decloração redutiva, o cometabolismo, a oxidação direta e a hidrólise.

3. JUSTIFICATIVA

A contaminação de áreas por organoclorados é uma preocupação ambiental global, devido às atividades industriais, agrícolas e urbanas. Esta problemática assume um papel crítico diante da necessidade premente de salvaguardar a qualidade dos recursos naturais e proteger a saúde pública. A justificativa para o desenvolvimento desta monografia repousa em diversos pilares fundamentais: relevância ambiental e de saúde pública, diversidade ambiental brasileira, inovação tecnológica e avanços científicos e contribuição para a tomada de decisões e gestão ambiental.

A contaminação por organoclorados possui impactos ambientais e à saúde humana que transcendem as fronteiras geográficas e temporais. Esses compostos persistentes podem infiltrar-se nos ecossistemas, afetando a biodiversidade e comprometendo a qualidade dos recursos hídricos e do solo. Além disso, a exposição humana a organoclorados está associada a riscos de saúde significativos, incluindo efeitos carcinogênicos e neurotóxicos. Portanto, a pesquisa sobre técnicas de remediação é uma medida crucial para mitigar esses impactos e garantir ambientes saudáveis.

A explicação para a pesquisa reside na necessidade de desenvolver abordagens adaptadas a essa diversidade, considerando as particularidades de cada contexto e ecossistema.

As técnicas de remediação estão em constante evolução, com o surgimento de novas tecnologias e abordagens científicas. Investigações que buscam compreender e avaliar essas inovações são essenciais para atualizar e aprimorar as práticas de remediação no Brasil. A justificativa para esta monografia repousa, portanto, na necessidade de explorar e analisar criticamente as técnicas emergentes, possibilitando a incorporação de métodos mais eficazes e sustentáveis.

Esta monografia pretende fornecer informações valiosas para gestores ambientais, tomadores de decisão e profissionais envolvidos na remediação de áreas contaminadas no Brasil. Ao compreender as técnicas explorativas disponíveis, as autoridades ambientais e as empresas podem tomar decisões mais informadas, eficazes e alinhadas com as especificidades locais.

Diante desse contexto, a presente pesquisa se motiva como um esforço dedicado à compreensão e aprimoramento das técnicas explorativas de remediação de áreas contaminadas

com organoclorados no Brasil, promovendo a sustentabilidade ambiental e a proteção da saúde pública no país

Baseado em todos esses pontos, é notável que a procura de alternativas eficientes para a remediação de áreas contaminadas é crescente e necessária. Parâmetros de reabilitação cada vez mais restritivos exigem esforços, pesquisas e inovações tecnológicas que permitam a reabilitação das áreas para o uso pretendido.

4. MÉTODOS

Para a elaboração deste trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica sobre as principais metodologias e técnicas aplicáveis a remediação de áreas contaminadas por solventes organoclorados.

Nesta revisão foi dado um enfoque ao levantamento das propriedades dos solventes clorados, os mecanismos de degradação destes contaminantes e as técnicas e metodologias aplicáveis de remediação.

As vantagens e desvantagens de cada uma das técnicas e metodologias foram apresentadas visando fornecer subsídios para uma tomada de decisão mais assertiva em futuras remediações de áreas contaminadas por estes contaminantes.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Propriedades dos compostos organoclorados

Os solventes clorados alifáticos são um subgrupo dos compostos orgânicos voláteis, caracterizados por conter cloro em substituição ao hidrogênio em cadeias abertas de carbono/hidrogênio (BERSCH, 2022). No contexto do gerenciamento de áreas contaminadas, destacam-se, particularmente, os compostos tetracloroeteno (PCE) e tricloroeteno (TCE), usados largamente como desengraxantes de superfícies metálicas a partir da década de 1920, e na lavagem a seco de produtos têxteis a partir da década de 1950 (JAFFÉ, 2008). Também o tetracloreto de carbono, o clorofórmio e os isômeros do tricloroetano são de grande importância na área industrial, sendo utilizados como solventes e desengraxantes (BERTOLO, 2017). Os demais compostos são oriundos normalmente, da degradação destes compostos originais.

Os solventes clorados, em seu estado puro, são líquidos incolores como água. São mais pesados em sua maioria que a água, ou seja, possuem maior densidade e pouco miscíveis com esta, formando misturas azeotrópicas com um ponto de ebulição muito mais baixo (JAFFÉ, 2008). Estas características, decorrentes da presença do cloro em sua composição, conferem a estes contaminantes a possibilidade de formação de fase livre não aquosa mais densa que a água (DNAPL) quando presentes no meio subterrâneo, e sua consequente migração para camadas mais profundas do aquífero (FERREIRA, 2018).

Na **Tabela 1** são apresentadas as principais propriedades físico-químicas dos compostos TCE (tricloroeteno), PCE (tetracloroeteno), 1,2-dicloroeteno-cis, 1,2-dicloroeteno-trans, 1,1-dicloroeteno e cloreto de vinila.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de etenos-clorados

Substância	CAS n°	Peso molecular (g/mol)	Densidade (g/ml)	Koc (L/kg)	Solubilidade (mg/L água)	Log Know	Pressão de vapor (Pa)
Tetracloroeteno	127-18-4	165,83	1,60	94,9	206	3,40	18,5
Tricloroeteno	79-01-6	131,39	1,50	60,7	1280	2,42	69,0
1,2-dicloroeteno-cis	156-59-2	96,94	1,30	39,6	6410	1,86	200,0
1,2-dicloroeteno-trans	156-60-5	96,94	1,30	39,6	4520	2,09	331,0
1,1-dicloroeteno	75-35-4	96,94	1,20	31,8	2420	2,13	600,0
Cloreto de vinila	75-01-4	62,50	0,91	21,7	8800	1,38	2980,0

Fonte: CETESB, 2022

A migração dos compostos clorados irá ocorrer até atingir uma camada de menor permeabilidade, ao longo do deslocamento, o produto deixa uma fase residual que se imobiliza por entre os poros. Esta fase residual, bem como a fase livre formada pelo contaminante não dissolvido, atua como fonte secundária reabastecendo a pluma de fase dissolvida ao longo do tempo (FERREIRA, 2018). Estes compostos migram facilmente pois não são sorvidos pela matriz devido aos valores do coeficiente de partição entre o carbono orgânico do solo e a água (Koc) (YANG; ZHU, 2023). Quanto menor o Koc, maior será a quantidade de composto adsorvida em água subterrânea (CUNHA, 2010). Solventes clorados com maior quantidade de cloro na molécula tendem a ser menos móveis e a volatilidade aumenta com a perda do cloro (FERREIRA, 2018).

Devido à alta pressão de vapor essas substâncias volatilizam com facilidade quando em temperatura ambiente. Dessa forma, uma vez alcançando o meio subterrâneo, os contaminantes podem ser também volatilizados, formando uma pluma de vapor na zona não saturada (FERREIRA, 2018).

5.2 Mecanismos de degradação dos compostos organoclorados

A degradação de compostos organoclorados é um processo complexo e crucial para a remediação de áreas contaminadas. Derbalah *et al.* (2014) coloca que os mecanismos de degradação dos compostos organoclorados podem ser bióticos ou abióticos e que a degradação ocorre das moléculas mais cloradas para as menos cloradas. Os processos bióticos são mais comuns em ambiente natural podendo ser processos de oxidação, em que o contaminante doa elétrons no processo metabólico, processos de redução, em que o contaminante funciona como aceptor de elétrons, e também processos de cometabolismo, associados a efeitos colaterais das rotas metabólicas de outras substâncias químicas presentes no meio (YANG; ZHU, 2023). Já os processos abióticos são: hidrólise, fotólise, redução química e oxidação química. A compreensão desses mecanismos é crucial para o desenvolvimento de estratégias eficazes de remediação de áreas contaminadas. A aplicação integrada dessas abordagens pode fornecer soluções sustentáveis para enfrentar os desafios associados à presença persistente de organoclorados no ambiente.

5.2.1 Decloração redutiva

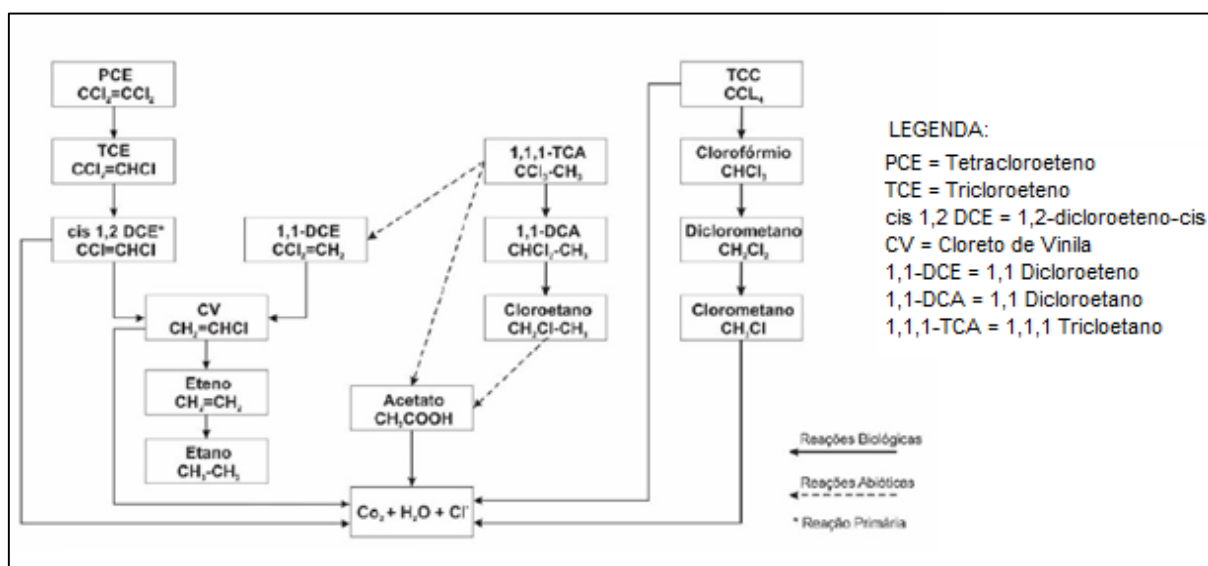
A decloração redutiva é um mecanismo de degradação de organoclorados que envolve a remoção de átomos de cloro dos compostos contaminantes por meio de reações de redução química.

Segundo Lima (2018), o principal processo de biodegradação de solventes clorados alifáticos é a sua decloração redutiva sequencial, em que ocorrem substituições progressivas de um átomo de cloro por um átomo de hidrogênio na molécula original. O TCE e PCE são os produtos mais utilizados e portanto a partir deles ocorre a degradação para a formação dos demais clorados. O PCE é reduzido a TCE, o TCE aos isômeros de dicloroeteno (1,2-dicloroeteno-cis, 1,2-dicloroeteno-trans, 1,1-dicloroeteno), estes a cloreto de vinila e, em última instância, ao próprio eteno (BRANDLEY, 2000).

De acordo com Wiedemeier *et al.* (1999) a decloração redutiva anaeróbica é a mais importante das reações, pois degrada a maioria dos compostos organoclorados leves. Para que essas reações químicas ocorram, o ambiente deve ser anaeróbico, sem presença de oxigênio livre ou outros aceptores finais de elétrons de cadeias respiratórias anaeróbicas, além de apresentar matéria orgânica para a produção biológica de hidrogênio (YANG; ZHU, 2023).

A **Figura 1** ilustra o processo de decloração redutiva e processos abióticos dos compostos organoclorados alifáticos.

Figura 1 – Degradação de organoclorados alifáticos por decloração redutiva e por processos abióticos



Fonte: Traduzido de Wiedemeier, 1999, p. 246.

5.2.2 *Cometabolismo*

O cometabolismo é um processo de degradação de organoclorados em que microrganismos utilizam uma fonte de carbono diferente daquela do composto contaminante. Este tem uma degradação indireta pela ação de enzima produzida por este microorganismo durante o metabolismo de outro substrato (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Esse mecanismo é particularmente relevante para a degradação de compostos recalcitrantes, como organoclorados, que podem não servir diretamente como fonte de carbono para os microrganismos envolvidos.

A eficácia do cometabolismo é influenciada por diversas condições ambientais, como pH, temperatura, concentração de nutrientes e a presença de outros contaminantes. Condições ótimas para o crescimento dos microrganismos cometabolizadores e para a ativação enzimática são essenciais para o sucesso desse processo.

O cometabolismo pode ter limitações, especialmente quando os microrganismos cometabolizadores não são abundantes no ambiente ou quando as condições ambientais não favorecem a atividade enzimática. Além disso, a disponibilidade de nutrientes específicos pode afetar a eficácia do processo.

Wiedemeier *et al.* (1999) coloca que este processo é lento e limitado em condições naturais o que normalmente não contribuem para processos de atenuação natural.

5.2.3 *Oxidação biológica*

De acordo com Wiedemeier *et al.* (1999) a oxidação biológica é o processo em que um contaminante desempenha o papel de doador de elétrons em reações de oxirredução conduzidas por microrganismos, funcionando como fonte de energia e/ou biomassa para esses microrganismos. Segundo Derbalah *et al.* (2014) este processo raramente ocorre com os compostos altamente clorados, tais como o tetracloroeteno, o tricloroeteno e o tricloroetano, devido ao alto estado de oxidação dessas moléculas. Por outro lado, certos compostos clorados com níveis mais baixos de oxidação, como os dicloroetenos, dicloroetanos e cloreto de vinila, podem passar pelo processo de oxidação biológica, especialmente em condições aeróbicas.

As condições ambientais têm um impacto significativo na eficácia da oxidação biológica. Fatores como pH, temperatura, concentração de oxigênio, e a presença de nutrientes influenciam a atividade dos microrganismos e, conseqüentemente, a taxa de degradação. A oxidação biológica pode enfrentar desafios, incluindo a necessidade de condições específicas

para a atividade microbiana, a dependência de comunidades microbianas específicas e a possibilidade de competição por substratos com outros processos metabólicos.

5.2.4 Hidrólise

A hidrólise é um dos mecanismos iniciais de degradação de organoclorados, envolvendo a quebra de ligações químicas carbono-cloro pela incorporação de moléculas de água. A presença de água facilita a dissociação de ligações carbono-cloro. A hidrólise de contaminantes orgânicos constitui um processo de degradação abiótico, no qual um halogênio presente em um composto orgânico reage com o radical hidroxila na presença de água. Esse processo pode resultar na formação de uma variedade de ácidos e álcoois, ou ainda pode ocorrer a eliminação de um halogênio, levando à formação de uma dupla ligação entre os carbonos e resultando em uma combinação de ácidos e alcenos (WIEDEMEIER *et al.*, 1999).

Este processo, no entanto, muitas vezes é lento e dependente das condições ambientais, como pH, presença de matéria orgânica dissolvida, íons metálicos e temperatura (WIEDEMEIER *et al.*, 1999).

5.3 Técnicas e metodologias de remediação para compostos organoclorados

5.3.1 Atenuação natural monitorada.

A atenuação natural monitorada (MNA) é uma técnica de remediação que visa reduzir a concentração de contaminantes, como organoclorados, através do monitoramento e controle de fatores ambientais que influenciam nos processos de degradação. Este processo permite que as reações naturais ou induzidas quimicamente atuem de forma eficiente na redução dos níveis de contaminação ao longo do tempo.

O conceito de atenuação natural era empregado para descrever os efeitos conjuntos dos processos de diluição, dispersão, sorção e biodegradação na redução das concentrações de contaminantes no meio ambiente. No entanto, pesquisas realizadas na década de 1990 apontaram que o papel mais proeminente nesse contexto é desempenhado pela biodegradação, caracterizada como biorremediação intrínseca. Isso significa que a redução de massa ocorre sem intervenção humana para potencializar a biodegradação no ambiente.

A denominação atenuação natural monitorada visa garantir a necessidade de monitorar continuamente as mudanças nas concentrações dos contaminantes e avaliar se o tempo decorrido desde o início do processo de atenuação é adequado para alcançar os objetivos de remediação estabelecidos (WIEDEMEIER *et al.*, 1999).

A MNA refere-se a uma estratégia de remediação que não envolve intervenção humana direta. Seu propósito é reduzir a massa, toxicidade, mobilidade, volume ou concentração de contaminantes no solo e na água subterrânea. Isso é realizado por meio de processos como dispersão, diluição, sorção, volatilização, estabilização, transformação e destruição biológica e química dos compostos (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Essa técnica, entretanto, exige um monitoramento a longo prazo da pluma de contaminação.

A USEPA (1998) destaca três linhas de evidência para estimar a atenuação natural de organoclorados: informações históricas sobre as águas subterrâneas ou o solo que evidenciem uma clara e significativa redução ao longo do tempo na quantidade ou concentração de contaminantes, em locais de monitoramento ou amostragem apropriados; informações hidrogeológicas e geoquímicas que podem ser empregadas para evidenciar de forma indireta os tipos de processos de atenuação natural em vigor no local e a taxa com que tais processos diminuirão as concentrações de contaminantes até atenderem aos níveis exigidos; informações provenientes de pesquisas em campo que evidenciem de maneira direta a presença de um processo específico de atenuação natural no local, juntamente com sua eficácia na degradação dos contaminantes em questão. Esses dados são geralmente empregados para demonstrar processos de degradação biológica.

A primeira linha de evidência não estabelece conclusivamente a destruição dos contaminantes. A diminuição na concentração de contaminantes pode ser atribuída a fenômenos como advecção, dispersão, diluição por recarga, sorção e volatilização, indicando que a maior parte da aparente redução pode ser resultado da diluição (USEPA, 1998). Contudo, essa linha de evidência desempenha um papel crucial ao determinar a existência de vias de exposição para receptores atuais ou possíveis futuros. Importante destacar que para analisar a remediação por atenuação natural é necessário verificar se a massa de contaminante está sendo eliminada. Isso é realizado por meio da utilização da segunda ou terceira linha de evidência, sendo que a segunda linha baseia-se em dados químicos e físicos que indicam a destruição da massa contaminante, em vez de apenas sua diluição ou absorção pela matriz do aquífero (USEPA, 1998).

A segunda linha de evidência fundamenta-se em dados químicos e físicos para demonstrar a eliminação efetiva da massa do contaminante, ao invés de simples diluição ou absorção pela matriz do aquífero (USEPA, 1998). Esta segunda linha de evidência é composta por dois elementos distintos: a utilização de dados analíticos químicos em cálculos de balanço

de massa, evidenciando as reduções nas concentrações de contaminantes e a aplicação de concentrações medidas de contaminantes e/ou marcadores biologicamente recalcitrantes, em conjunto com parâmetros hidrogeológicos do aquífero, como velocidade de infiltração e diluição. Essa abordagem tem por objetivo demonstrar a redução efetiva da massa de contaminantes no local e calcular as constantes de taxa de biodegradação (USEPA, 1998).

Estudos de microcosmo são frequentemente usados para fornecer uma terceira linha de evidência. Estes estudos podem ser necessários para demonstrar fisicamente que está ocorrendo a atenuação natural. O potencial de biodegradação dos contaminantes de interesse pode ser confirmado pelo uso de microcosmos. Os estudos de microcosmos também permitem uma determinação absoluta do balanço de massa com base na biodegradação dos contaminantes de interesse. O aparecimento de compostos filhos nos microcosmos podem ser usados para confirmar a biodegradação do composto original (USEPA, 1998).

A decisão de adotar a atenuação natural monitorada como opção de remediação deve ser respaldada por dados e análises específicas de caracterização do local. Em termos gerais, o nível de caracterização necessário para sustentar uma avaliação completa da atenuação natural é mais minucioso em comparação com o exigido para outras técnicas de remediação. A caracterização para a atenuação natural frequentemente implica uma compreensão quantitativa da massa da fonte, do fluxo de águas subterrâneas, da distribuição das fases contaminantes, da partição entre solo, águas subterrâneas e gases do solo, das taxas de transformação biológica e não biológica, além de um entendimento de como todos esses fatores podem variar ao longo do tempo (WIEDEMEIER *et al.*, 1999).

O monitoramento do desempenho é de suma relevância para a atenuação natural monitorada em comparação com outros métodos de remediação, devido aos prazos prolongados, à possibilidade de migração contínua de contaminantes e a outras incertezas associadas ao método (USEPA, 1998).

A atenuação natural é alcançada quando mecanismos de atenuação provocam uma redução na massa total, toxicidade, mobilidade, volume ou concentração de um contaminante dissolvido nas águas subterrâneas (WIEDEMEIER *et al.*, 1999).

Conforme destacado pela USEPA (1998) essa técnica apresenta algumas restrições, tais como o prolongado tempo necessário para a remediação completa. Além disso, está sujeita a alterações naturais e antrópicas nas condições hidrogeológicas locais, incluindo variações na

direção e velocidade da água subterrânea. As condições geoquímicas e hidrogeológicas propícias para a atenuação natural podem sofrer alterações ao longo do tempo, resultando na mobilidade de contaminantes estabilizados, o que pode impactar a eficácia da remediação. Outra consideração é que produtos intermediários de biodegradação podem, em alguns casos, apresentar maior toxicidade do que o composto original. Adicionalmente, a heterogeneidade do aquífero pode complicar a caracterização, e nem todas as áreas exibem características propícias para o desenvolvimento de microorganismos específicos e a degradação eficiente dos contaminantes.

A atenuação natural oferece vantagens, conforme indicado pela USEPA (1998), que incluem a geração de um menor volume de resíduos de remediação, resultando na redução do potencial de transferência de contaminantes entre meios, algo comumente associado ao tratamento *ex-situ*. Além disso, essa abordagem diminui o risco de exposição humana a meios contaminados. A atenuação natural também se destaca pela menor intrusão, uma vez que demanda poucas estruturas superficiais. Ela apresenta potencial para ser aplicada em todo ou em parte de um determinado local, dependendo das condições específicas do local e do nível de limpeza necessário.

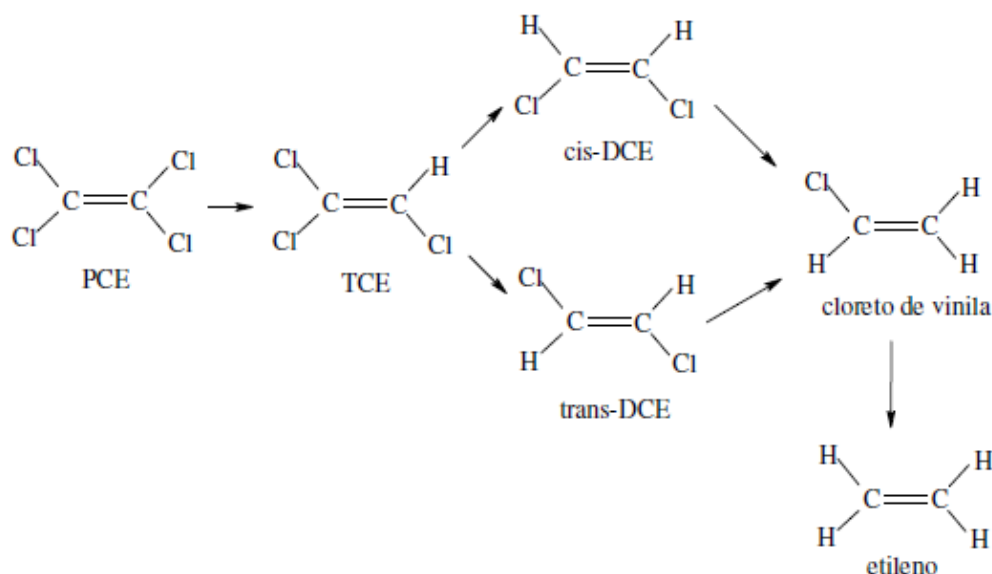
5.3.2 Nano partículas de ferro zero

A utilização de nano partículas de ferro zero tem sido explorada como uma abordagem promissora para a remediação de áreas contaminadas.

As nano partículas de ferro zero são partículas de ferro de dimensão nanométrica com estado de oxidação zero. Essas partículas têm alta reatividade devido à sua grande área superficial, o que as torna eficazes na descontaminação de compostos orgânicos, incluindo organoclorados. As nano partículas são uma ferramenta de remediação extremamente versátil devido aos pequenos tamanhos de partículas (1–100 nm), podem ser transportadas de forma eficaz pelo fluxo das águas subterrâneas, também podem permanecer em suspensão por longos períodos de tempo para estabelecer uma zona de tratamento *in-situ*, proporcionando flexibilidade tanto para operações *in-situ* como *ex-situ* (ZHANG, 2003).

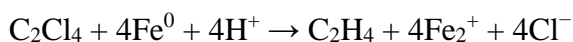
As nano partículas de ferro zero atuam através de processos de redução química. Quando aplicadas no solo contaminado, elas reagem com os organoclorados, promovendo a quebra das ligações químicas e a conversão desses compostos em produtos menos tóxicos ou inertes. Em alguns casos ocorre a formação de CO₂ e água, **Figura 2** (FROEHNER; LUZ; MACHADO, 2010).

Figura 2 – Resultados da reação de redução do PCE por meio de partículas de ferro zero



Fonte: Froehner; Luz; Machado, 2010.

O tetracloroeteno (C_2Cl_4) pode aceitar facilmente os elétrons da oxidação do ferro e ser reduzido a eteno de acordo com a estequiometria abaixo.



Zhang (2003) afirma que as aplicações ambientais do ferro metálico têm sido aceita como técnica de remediação devido aos baixos custos e à ausência de qualquer toxicidade conhecida induzida pelo uso do ferro.

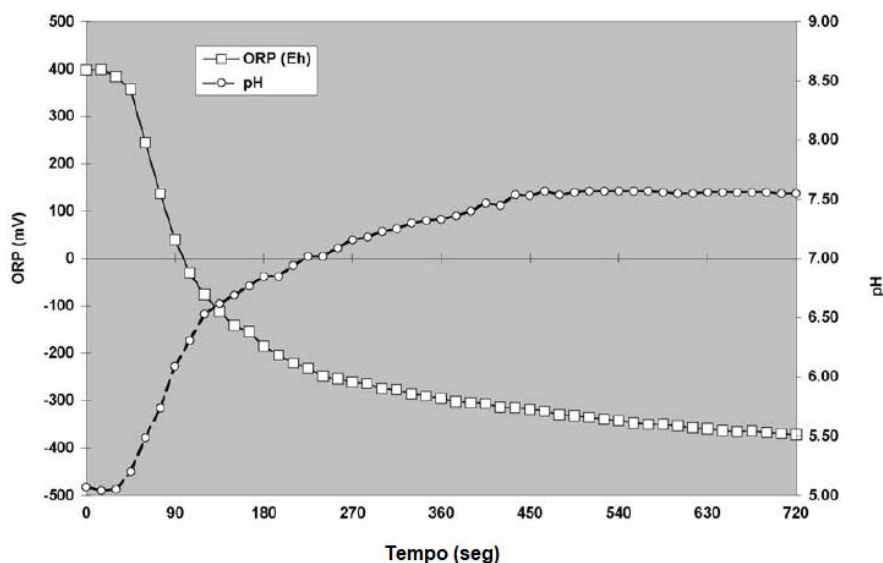
Nano partículas são introduzidas em reatores de lama para remediar solos contaminados, sedimentos e resíduos sólidos. Elas podem ser fixadas em uma estrutura sólida, como carvão ativado ou zeólita, para tratar água ou correntes gasosas no processo. Também são aplicadas diretamente no subsolo, seja sob gravidade ou pressurizadas.

A eficácia na redução de compostos organoclorados pelo ferro com valência zero já é conhecida. No entanto, devido às propriedades físico-químicas dos reagentes, a interação entre eles continua sendo um desafio. Um problema adicional enfrentado é a oxidação rápida das nano partículas de ferro com valência zero (FROEHNER; LUZ; MACHADO, 2010).

Conforme observado por Zhang (2003) nas reações envolvendo ferro zero são esperados um aumento no pH e uma diminuição no potencial redox da solução (EH). Isso cria um ambiente fortemente redutor devido ao consumo rápido de oxigênio e outros agentes oxidantes,

bem como à produção de hidrogênio. A **Figura 3** ilustra as tendências de pH/ORP (potencial de oxidação-redução) após a introdução de partículas de ferro em nanoescala em um reator descontínuo. Ele ainda sugere que as partículas de ferro em nanoescala podem ser empregadas como um reagente redutor para regular o potencial padrão no subsolo e para decloração química ou biológica.

Figura 3 – Tendência de pH/ORP após a introdução de nano partículas de ferro



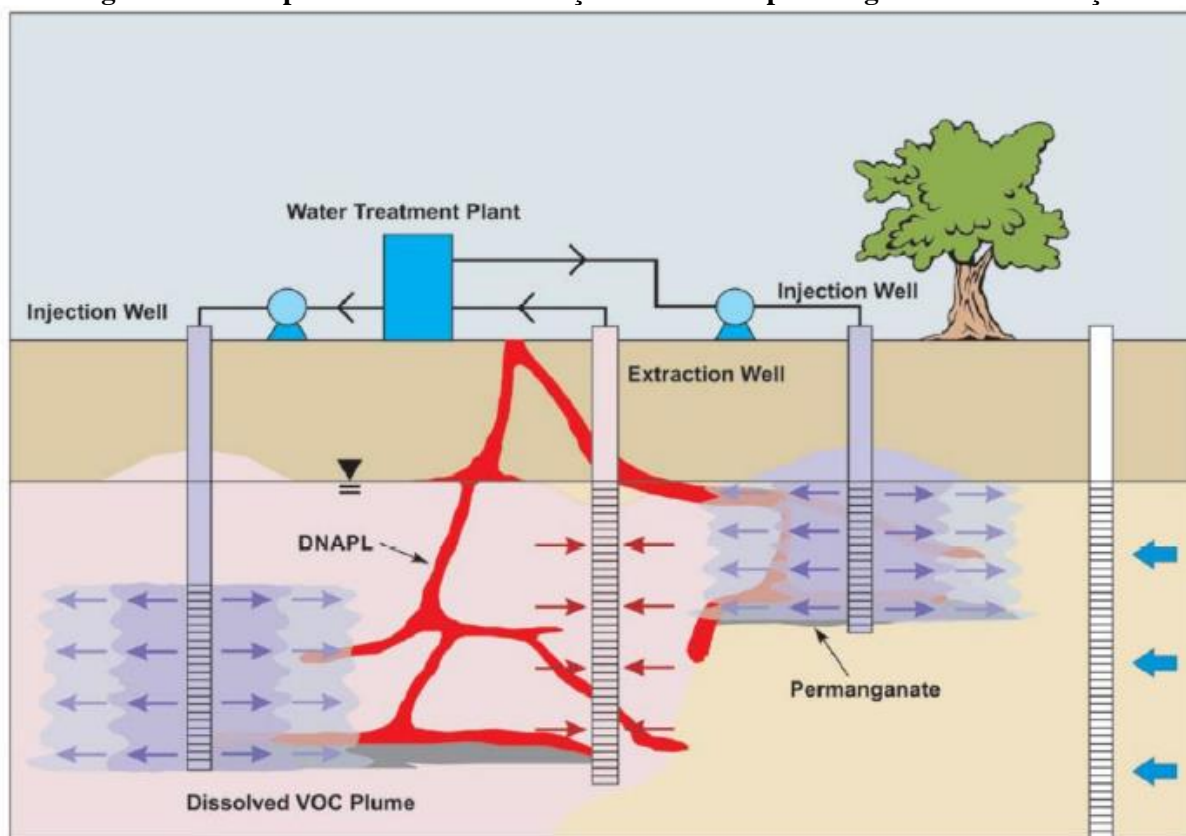
Fonte: Traduzido de Zhnag, 2003.

As nano partículas de ferro podem ser criadas a partir do Fe(II) e Fe(III), destacando-se pela vantagem de manter a reatividade em relação aos contaminantes do solo e da água por períodos prolongados, que variam de 4 a 8 semanas. Estas nano partículas têm a capacidade de se deslocar com as águas subterrâneas por distâncias superiores a 20 metros, evidenciando reações rápidas *in-situ*. Ocorre a redução do TCE em até 99% apenas alguns dias após a injeção das nano partículas (ZHANG, 2003).

5.3.3 Oxidação química *in-situ*

A tecnologia de oxidação química *in-situ* envolve a injeção de oxidantes químicos diretamente no meio contaminado (água subterrânea e solo), na **Figura 4** um exemplo de sistema de oxidação química *in-situ* com permanganato e recirculação. O objetivo é promover a degradação dos contaminantes por meio de reações químicas, transformando sua massa em compostos inertes encontrados na natureza (SANTO, 2019).

Figura 4 – Exemplo de sistema de oxidação *in-situ* com permanganato e recirculação



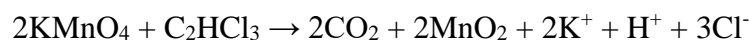
Fonte: Huling e Pivetz, 2006.

Diversos oxidantes podem ser utilizados nesta alternativa de remediação, os principais são: permanganato de potássio (KMnO_4), permanganato de sódio (NaMnO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e persulfato (S_2O_8).

Cunha (2010) coloca que a oxidação química deve ser preferencialmente utilizada como alternativa de remediação, quando os contaminantes organoclorados estão presentes no solo saturado ou franja capilar, nas fases dissolvida e adsorvida. Em casos em que se faz necessário tratar a área fonte na zona não saturada, é mais apropriado considerar o uso de outra tecnologia de remediação, como a extração de vapores do solo. Quando há presença de produto em fase livre, é essencial conduzir previamente outras tecnologias de remediação.

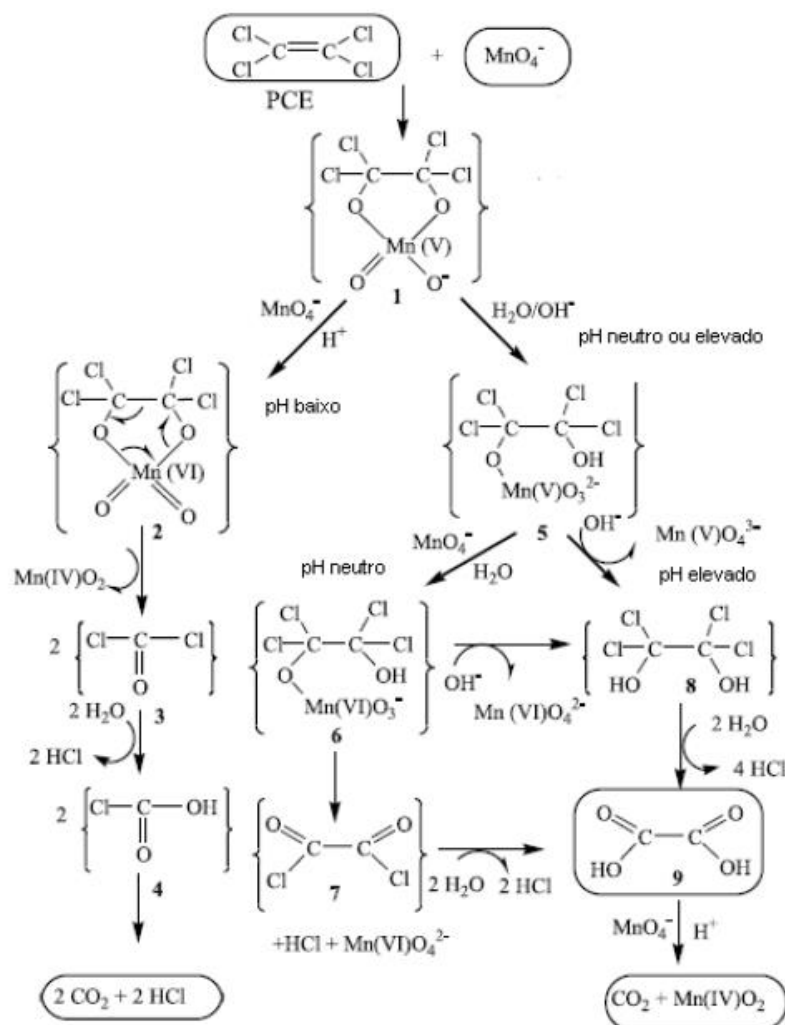
O permanganato de potássio é o agente oxidante mais utilizado e conhecido devido a sua reatividade relativamente baixa com a matriz do aquífero durante as reações de oxidação química, esse agente oxidante pode ser transportado pelos processos advectivo e dispersivo, acompanhando o fluxo da água subterrânea e persistindo por um período prolongado. Isso permite uma interação contínua com os contaminantes orgânicos ao longo do tempo.

As reações químicas entre o agente oxidante KMnO_4 e os solventes organoclorados PCE, TCE e cloreto de vinila são apresentadas, respectivamente, abaixo (HULING; PIVETZ, 2006).



O dióxido de manganês é o principal produto resultante da reação com o contaminante, precipitando-se da solução. Os resultados da reação incluem sólidos de dióxidos de manganês, íons de potássio e íons de manganês (CUNHA, 2010). A **Figura 5** apresenta a reação de oxidação do PCE com o permanganato de potássio.

Figura 5 – Oxidação do PCE com o permanganato de potássio



Fonte: Sciulli, 2008

De acordo com Sciulli (2008) a oxidação do PCE através do permanganato deverá gerar íons H^+ e Cl^- , o que sugere que a condutividade elétrica da água deverá aumentar em função de geração de íons em solução, o pH da água deverá diminuir tornando-se mais ácido em função da geração de H^+ e o potencial de óxido redução (redox) do meio será elevado em função da presença do oxidante. O monitoramento das alterações no potencial redox e da condutividade elétrica da água subterrânea pode ser realizado de forma a se determinar a eficiência do tratamento de PCE através da oxidação química *in-situ* utilizando o permanganato.

De acordo com o estudo de Cunha (2010), a avaliação precisa da dosagem de $KMnO_4$ constitui o primeiro passo na consideração desta alternativa como tratamento para um meio contaminado por compostos organoclorados. Essa dosagem é obtida por meio da demanda de oxidante no solo ou demanda natural de oxidante, que é a quantidade de oxidante consumido por unidade de massa sólida do aquífero em um determinado período. A eficácia da oxidação de contaminantes organoclorados até sua completa mineralização é inversamente proporcional à presença natural de matéria orgânica, ferro ferroso (Fe^{+2}) ou outros metais reduzidos no solo. Isso ocorre porque, durante o processo de oxidação, não há distinção do permanganato de potássio entre compostos orgânicos e inorgânicos oxidáveis naturalmente presentes no solo dos contaminantes.

Cunha (2010) destaca que, em muitos casos, a quantidade de $KMnO_4$ necessária para a remediação *in-situ* da água subterrânea é mais influenciada pela demanda natural de oxidante do que pelas concentrações dos contaminantes presentes. Em geral, solo de granulometria fina com elevada porcentagem de carbono orgânico exibe uma alta demanda natural de oxidante quando comparados a solos de areia grossa. Uma demanda natural de oxidante excessivamente alta pode tornar a alternativa impraticável, visto que implica a utilização de uma quantidade significativa de permanganato, que oxidará não apenas os contaminantes orgânicos, mas também o carbono orgânico e metais reduzidos presentes no meio (SCIULLI, 2008)

Para a seleção desta tecnologia de remediação, é essencial considerar as seguintes informações: litologia, tipo e distribuição dos compostos contaminantes, demanda natural de oxidante e geoquímica do meio físico. A integração desses dados juntamente com os resultados provenientes de testes em laboratório, destinados a avaliar a eficácia do agente químico na redução das concentrações de contaminantes na água subterrânea, e testes piloto em campo podem fornecer informações sobre efeitos secundários, tais como redução da permeabilidade,

mobilização e atenuação de metais sensíveis a reações de óxido-redução, bem como o potencial de reaparecimento dos contaminantes após o tratamento (HULING; PIVETZ, 2006).

Segundo Huling e Pivetz (2006) a injeção de qualquer solução oxidante em uma área de origem pode resultar no deslocamento de águas subterrâneas contaminadas para áreas potencialmente não contaminadas. Além disso o transporte não ideal do oxidante devido a heterogeneidades pode resultar em variados padrões de distribuição do oxidante e a distribuição real deve ser confirmada com um sistema de monitoramento.

Essa tecnologia apresenta uma série de vantagens segundo Huling e Pivetz (2006) as quais destacam-se: aplicável a uma ampla gama de contaminantes, os contaminantes são destruídos *in-situ*, aumenta potencialmente a atividade microbiana pós-oxidação e a atenuação natural e tratamento relativamente rápido. Os autores também citam algumas desvantagens, entre elas: problemas de distribuição de oxidantes devido a heterogeneidades dos aquíferos, riscos à saúde e segurança, não efeito para zonas de baixa permeabilidade, oxidantes podem ser consumidos por outro contaminante, potencial de mobilização de contaminantes e pouco controle sobre o tratamento.

5.3.4 Injeção de ozônio

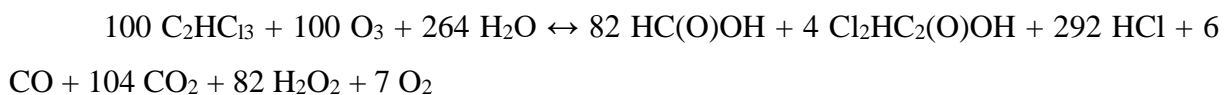
A injeção de ozônio é uma técnica de remediação que envolve a introdução controlada de ozônio (O_3) no subsolo contaminado. O ozônio é um oxidante poderoso e pode reagir com uma variedade de poluentes orgânicos, incluindo organoclorados, promovendo a degradação desses compostos.

O ozônio é formado pela ligação de três átomos de oxigênio e apresenta a forma gasosa nas condições normais de temperatura e pressão. Este alótropo do O_2 (oxigênio) é gerado naturalmente ou sinteticamente, através de descargas elétricas de alta voltagem em oxigênio puro ou no ar. É um potente oxidante, com um potencial de oxidação 1,2 vezes maior que o peróxido de hidrogênio (USEPA, 2004). Enquanto existe, o ozônio oxida e se decompõe em O_2 . Na autodecomposição do O_3 , são gerados radicais livres hidroxila.

Não obstante, o emprego do ozônio apresenta limitações, incluindo sua alta instabilidade que impossibilita o armazenamento ou transporte até a área de estudo. Portanto, é necessário gerá-lo diretamente no local e injetá-lo na subsuperfície imediatamente após a sua produção (CARAM, 2020). O ozônio é um oxidante com meia-vida curta, baixa solubilidade e alta reatividade com diversos compostos além do contaminante alvo (CARAM, 2020).

O Ozônio gera o aumento no potencial de oxirredução (ORP) e no oxigênio dissolvido (OD), especialmente quando o ar contendo oxigênio faz parte do gás injetado. A persistência desse efeito pode variar de minutos a horas, dependendo da presença de matéria orgânica natural e das condições redutoras no meio. A vida útil do O₃ é inversamente proporcional ao aumento do pH, sendo menor em pH ≥ 8, onde a geração de radicais hidroxila é maior, caracterizando um processo oxidativo avançado (LAGE FILHO, 2016). Além disso, a massa de ozônio que pode ser dissolvida em um fluido diminui com o aumento da temperatura, resultando em uma redução na sua vida útil (LAGE FILHO, 2016).

A estequiometria da reação do tricloroeteno (TCE) com o ozônio é apresentada abaixo.



E a estequiometria da reação cloreto de vinila com o ozônio é representada.

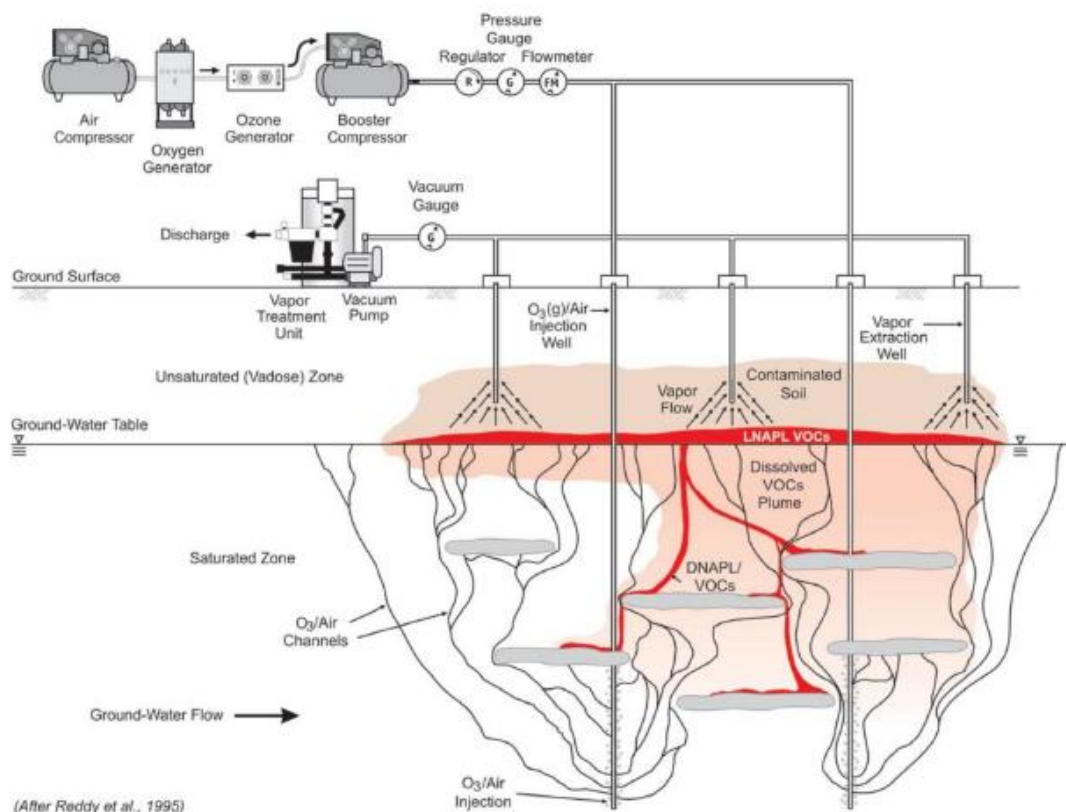


O ozônio atua por meio de processos de oxidação, que podem quebrar as ligações químicas dos organoclorados, convertendo-os em produtos menos tóxicos ou inertes. Além disso, o oxigênio produzido na composição do ozônio também pode estimular reações de biodegradação microbiana, facilitando a remoção de contaminantes.

A injeção de ozônio é muitas vezes realizada por meio de sondas ou poços de injeção no subsolo contaminado. O processo pode ser otimizado considerando fatores como concentração de ozônio, taxa de injeção, tempo de tratamento e monitoramento constante da eficácia. Para sua inserção no meio subsuperficial, utiliza-se um sistema de *Air Sparging*.

A **Figura 6** apresenta um esquema geral de como a ozonização *in-situ* com o sistema de extração de vapores funcionaria no meio subterrâneo.

Figura 6 – Fluxograma de injeção de ozônio



Fonte: Huling; Pivetz, 2006.

Apesar dos benefícios potenciais, a injeção de ozônio enfrenta desafios, como a necessidade de monitorar e controlar a dispersão do ozônio, a seleção adequada de técnicas de injeção e a consideração das condições geológicas específicas de cada local. Além disso, a formação de caminhos preferenciais para a migração da mistura de ar e ozônio no aquífero representa um desafio significativo para a eficácia dessa técnica, por dificultar o contato do oxidante com toda a massa de solo contaminado (CARAM, 2020).

5.3.5 Tratamento térmico *in-situ* – resistência elétrica (ERH)

De acordo com USEPA (2004) os métodos de aquecimento térmico *in-situ* foram desenvolvidos pela primeira vez pela indústria do petróleo. Esses métodos foram adaptados ao tratamento dos solos e das águas subterrâneas. Atualmente, injeção de vapor (SEE), aquecimento térmico com resistência (ERH) e aquecimento termocondutivo são usados para remediação de solos e águas subterrâneas contaminados com solventes clorados.

Conforme a USEPA (2004), as principais propriedades físicas e químicas dos solventes clorados, tais como viscosidade, solubilidade, pressão de vapor e constante de Henry, dependem da temperatura. Em tratamentos térmicos *in-situ*, realizados em temperaturas mais elevadas,

essas propriedades tendem a se alterar, geralmente de uma maneira que aumenta a capacidade de tratamento dos solventes clorados. Os efeitos térmicos aos solventes clorados estão sumarizados na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Efeitos térmicos nos solventes clorados

Propriedade	Efeito à medida que a temperatura aumenta
Densidade líquida	Diminui moderadamente (menos de 10%)
Pressão de vapor	Aumenta significativamente (10 a 20 vezes)
Viscosidade líquido	Diminui significativamente até o ponto de ebulição e cai acentuadamente após a conversão de líquido em vapor
Viscosidade de vapor	Aumenta ligeiramente à medida que a temperatura do vapor aumenta
Difusividade	Aumenta
Solubilidade	Aumenta à medida que a temperatura aumenta
Constante de Henry	Aumenta (maior probabilidade de volatilizar a partir da água)
Coefficiente de partição	Diminui (menor probabilidade de partição em matéria orgânica no solo)
Degradação biológica	Aumenta (pode diminuir em temperaturas mais altas)
Degradação abiótica	Aumenta

Fonte: Traduzido de USEPA, 2004.

De acordo com Wolf *et al.* (2009), normalmente os pontos de ebulição das misturas aquosas contendo solventes clorados são mais baixos do que os pontos de ebulição da fase pura do solvente clorado e da água. Mesmo em temperaturas inferiores aos seus pontos de ebulição, os solventes clorados na fase livre tendem a particionar para a fase gasosa devido as suas pressões de vapor aumentarem à medida que a temperatura aumenta.

As temperaturas elevadas durante o tratamento térmico *in-situ* também podem aumentar a degradação abiótica e biótica ou a destruição de solventes clorados. Este aumento de temperatura resulta em condições sob as quais os solventes clorados podem ser mais facilmente volatilizados, mobilizados e depois extraídos da subsuperfície utilizando um sistema de vapor.

A técnica ERH envolve a aplicação de calor ao subsolo para vaporizar ou aumentar a mobilidade dos compostos orgânicos, facilitando assim a sua extração ou degradação.

Durante a aplicação do aquecimento por resistência elétrica, eletrodos são inseridos no subsolo contaminado. Uma corrente elétrica é então aplicada aos eletrodos, gerando calor por meio da resistência elétrica nos solos. Esse calor aumenta a temperatura do solo, promovendo

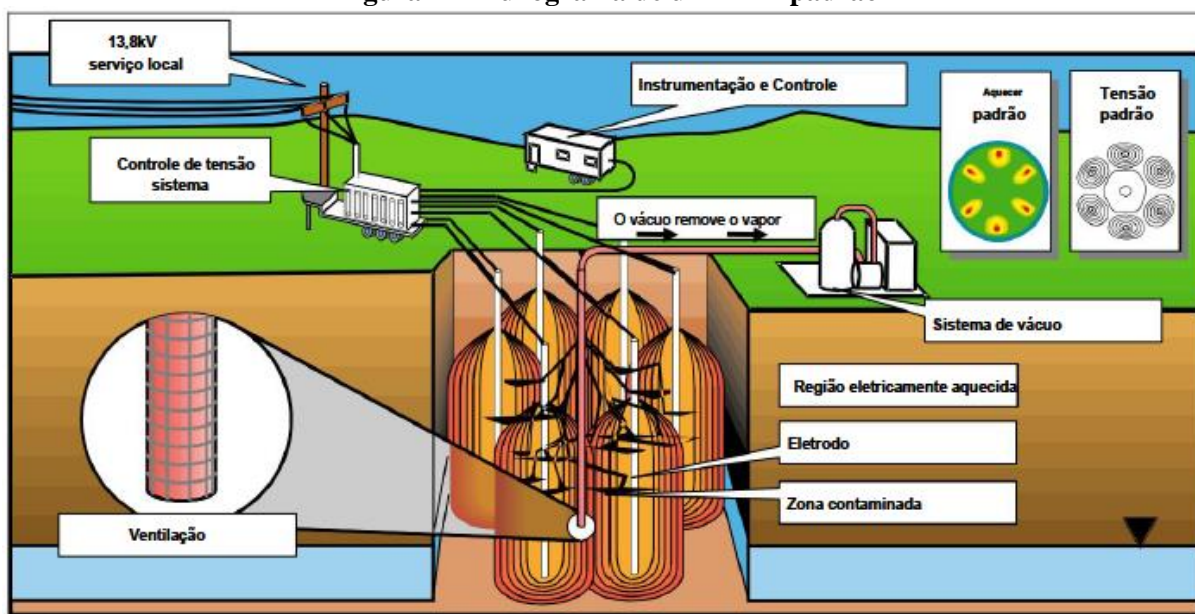
a volatilização dos organoclorados. Esta forma de aquecimento *in-situ* permite que a energia seja concentrada numa zona de fonte específica (WOLF *et al.*, 2009).

O aumento da temperatura resultante do aquecimento por resistência elétrica mobiliza os contaminantes, tornando-os mais suscetíveis à extração. Os vapores dos compostos orgânicos podem ser recuperados por métodos como extração a vácuo ou a extração por bombeamento.

O ERH é aplicável para o tratamento de locais de menor permeabilidade e para DNAPLs que se localizam em zonas de menor permeabilidade com maior carga orgânica (USEPA, 2004). Na **Figura 7** é apresentado um fluxograma esquemático de um sistema ERH padrão.

A implantação do ERH requer: uma unidade de controle para condicionar e controlar a aplicação, eletrodos para fornecer energia ao subsolo, poços de recuperação para coletar vapor, um condensador, sistema de tratamento de vapor e sistemas de controle e aquisição de dados (WOLF *et al.*, 2009).

Figura 7 – Fluxograma de um ERH padrão



Fonte: Traduzido de USEPA, 2004.

Esta técnica enfrenta desafios, como a necessidade de monitorar a distribuição eficaz do calor, a potencial mobilidade de contaminantes e o controle da migração de vapores. Considerações ambientais e operacionais devem ser levadas em conta para garantir a eficácia e segurança do processo.

Segundo a USEPA (2004), as propriedades físicas e químicas do solo, como capacidade térmica, tipo de solo e grau de saturação, têm impacto nas exigências energéticas. Para solos saturados, como areias e siltes, geralmente são requeridos aproximadamente 200 quilowatts-hora por metro cúbico. A contribuição predominante para a demanda energética é a capacidade térmica da água. As perdas de calor para o solo fora da área de tratamento, seja através da superfície ou com os vapores extraídos, também contribuem para a necessidade global de energia.

6. DISCUSSÃO

As várias abordagens de remediação disponíveis incluem, a atenuação natural monitorada, o uso de nano partículas de ferro zero, oxidação química *in-situ*, injeção de ozônio e tratamento térmico *in-situ*. Cada uma dessas estratégias apresenta vantagens e desafios distintos, sendo crucial avaliar a eficácia e a viabilidade de sua aplicação em diferentes contextos.

A seleção da técnica mais adequada para a remediação de uma área contaminada deve levar em conta variáveis específicas, tais como a geologia local, as características da contaminação, a eficácia desejada, o tempo estimado para a remediação, o orçamento disponível, entre outros fatores. Na **Tabela 3** são apresentadas resumidamente as principais vantagens e desvantagens das principais técnicas de remediação *in-situ* para contaminação em fase dissolvida de solventes organoclorados abordadas neste trabalho.

Tabela 3 – Vantagens e desvantagens de tecnologias de remediação para organoclorados (continua)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens/Limitações
Atenuação natural monitorada	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo custo - Compatível com outras tecnologias - Não invasivo - Baixa interferência no ecossistema - Geração de um menor volume de resíduo - Baixa exposição humana a meios contaminados 	<ul style="list-style-type: none"> - Processo lento - Necessidade de muita avaliação e estudo da área - Necessidade de monitoramento contínuo - Possibilidade de formação e acúmulo de compostos tóxicos - Influência de fatores climáticos - Alterações naturais e antrópicas nas condições hidrogeológicas
Nano partículas de ferro zero	<ul style="list-style-type: none"> - Tratamento rápido - Alta reatividade - Baixa geração de produtos indesejados - Reações rápidas - Versatilidade na aplicação das nano partículas 	<ul style="list-style-type: none"> - Problemas de distribuição de devido a heterogeneidades dos aquíferos - Moderado controle sobre o processo - Propensão das nano partículas de ferro zero para aglomeração - Interferência nos processos bioquímicos naturais do solo - Formação de intermediários de reação

Tabela 3 – Vantagens e desvantagens de tecnologias de remediação para organoclorados (conclusão)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens/Limitações
Oxidação química <i>in-situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Custo moderado - Tratamento rápido - Contaminantes destruídos <i>in-situ</i> - Aumenta potencialmente a atividade microbiana pós-oxidação - Permite a aplicação direta no local contaminado solo ou água subterrânea 	<ul style="list-style-type: none"> - Meia vida curta dos oxidantes - Riscos à saúde e segurança - Não efetivo para zonas de baixa permeabilidade - Oxidantes podem ser consumidos por outros compostos - Recontaminação é comum - Compostos intermediários parcialmente oxidados e reativos podem oferecer risco - Problemas de distribuição de oxidantes devido a heterogeneidades dos aquíferos - Baixo controle sobre o processo - Mobilidade dos contaminantes para áreas não contaminadas
Injeção de ozônio	<ul style="list-style-type: none"> - Tratamento rápido - Contaminantes destruídos <i>in-situ</i> - Aumenta potencialmente a atividade microbiana - Permite a aplicação direta no local contaminado solo ou água subterrânea 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo - Formação de caminhos preferenciais - Instabilidade do ozônio e necessidade de geração no local - Meia vida curta - Baixa solubilidade - Alta reatividade com diversos compostos além do contaminante alvo - Necessidade de monitorar e controlar a dispersão do ozônio - Problemas de distribuição devido a heterogeneidades dos aquíferos - Compostos intermediários parcialmente oxidados e reativos podem oferecer risco
Tratamento térmico <i>in-situ</i> – resistência elétrica (ERH)	<ul style="list-style-type: none"> - Efetivo para zonas de baixa permeabilidade - Compatível com outras tecnologias - Aumento da degradação abiótica e biótica - Baixa geração de produtos indesejados 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo - Alto consumo de energia elétrica - Requer energia em tempo integral - Necessidade de monitoramento da distribuição eficaz do calor - Migração de vapores para áreas indesejadas. - Perdas de calor - Tratamento lento

Fonte: Autor.

A atenuação natural monitorada, apesar de depender de processos naturais, mostrou-se uma estratégia sustentável, porém variável em termos de eficácia, dependendo das condições locais e da natureza dos contaminantes. Já as nano partículas de ferro zero revelaram-se altamente eficientes na degradação de compostos organoclorados, oferecendo uma solução

inovadora com grande potencial de aplicação em diferentes contextos. A oxidação química *in-situ*, por sua vez, destaca-se pela capacidade de destruir contaminantes no local proporcionando uma resposta mais rápida. A injeção de ozônio, outra técnica emergente, mostrou ser uma abordagem sustentável e seletiva, embora exija considerações cuidadosas em relação aos custos operacionais e a alta reatividade. O tratamento térmico *in-situ*, utilizando resistência elétrica, demonstrou eficácia na volatilização de contaminantes. Entretanto, suas desvantagens, como custos operacionais elevados e consumo de energia, devem ser ponderadas em relação aos benefícios oferecidos.

A escolha da estratégia de remediação para compostos organoclorados depende de uma avaliação cuidadosa das características do local, das propriedades dos contaminantes e das considerações econômicas. Muitas vezes, a combinação de diferentes técnicas pode oferecer resultados mais robustos e sustentáveis. O monitoramento contínuo e a adaptação das estratégias são fundamentais para garantir o sucesso a longo prazo e minimizar impactos ambientais indesejados.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A escolha da técnica de remediação para áreas contaminadas por solventes organoclorados deve ser cuidadosamente avaliada, considerando as características específicas do local, as propriedades dos contaminantes, a viabilidade técnica e as condições econômicas. Observou-se a partir deste estudo que a combinação de diferentes estratégias pode ser uma abordagem eficaz, aproveitando as vantagens de cada técnica para obter resultados mais abrangentes e sustentáveis.

A partir deste trabalho foi possível verificar uma carência de estudos e pesquisas recentes no Brasil sobre novas técnicas para remediação de áreas contaminadas com organoclorados apesar da crescente identificação de áreas contaminadas por estes compostos.

Deste modo, esse estudo ressalta a importância contínua da pesquisa e inovação no campo da remediação ambiental, buscando constantemente soluções mais eficazes e sustentáveis para enfrentar os desafios decorrentes da contaminação por solventes organoclorados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERSCH, J. I. Proposta de gerenciamento de risco para áreas contaminadas com solventes clorados cuja decloração gera substâncias mais tóxicas que os compostos originais. 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. São Paulo, 2022.

BERTOLO, R. A. Bases técnicas para a gestão de áreas contaminadas por solventes organoclorados em aquíferos fraturados. Tese apresentada para a obtenção de título de Livre-Docente junto ao Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, na área de conhecimento de Hidrogeologia e Gestão de Áreas Contaminadas. São Paulo, 2017.

BRADLEY, P. M. Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. In: Hydrogeology Journal. Columbia, 2000.

CARAM, E. K. K. Aplicação da técnica de remediação por injeção de ozônio em fase dissolvida: um estudo de caso em área industrial desativada contaminada por cloreto de vinila. Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências. São Paulo, 2020.

CUNHA, A. S. D. Aplicação de técnicas químicas de remediação em áreas contaminadas por compostos organoclorados. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Geociência da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. São Paulo, 2010.

DERBALAH, A.; ISMAIL, A.; HAMZA, A.; SHAHEEN, S. Monitoring and remediation of organochlorine residues in water. Water Environment Research, v. 86, n. 7, p. 584-593, 2014.

HULING, S. G.; PIVETZ, B.E. In-situ chemical oxidation. 2006.

LAGE FILHO, F. A. Ozônio: generalidades, aplicabilidade, estado da arte. In: **Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração.** Eds.: Elidio Angioletto et al. Criciúma, SC: UNESC, 2016. 217 p.

LIMA, P. L. Caracterização de detalhe do perfil vertical de contaminação em um aquífero cristalino fraturado e intemperizado Jurubatuba – São Paulo, SP. Tese apresentada ao Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia para obtenção do título de Doutor em Ciências. São Paulo, 2018.

FERREIRA, S. A. M. Processos microbiológicos associados à degradação de solventes organoclorados na água subterrânea – Jurubatuba – São Paulo – SP. Dissertação apresentada ao Instituto de Geociência da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. São Paulo, 2018.

FROEHNER, S.; LUZ, E. C.; MACHADO, K. S. Degradação de compostos organoclorados através da redução com nano partículas de ferro zero. XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Luis – MA. 2010. 10p.

JAFFÉ, P. **Gerenciamento de contaminações por solventes clorados – Manual para levantamento, investigação, avaliação e remediação de contaminações de solo e água subterrânea por solventes clorados na indústria metalúrgia/eletro-eletrônica.** Cotia, 2008.

SANTO, L. S. E. **Caracterização de área contaminada com organoclorados.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a conclusão da Graduação do curso de Engenharia Ambiental. Lorena, 2019.

SCIULLI, B. E. **Remediação do composto tetracloroetano em subsuperfície através do processo de oxidação química in-situ (ISCO).** Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Hidrogeologia e Meio Ambiente. São Paulo, 2008.

USEPA – United States Environment Protection Agency. **In-situ thermal treatment of chlorinated solvents: Fundamentals and field applications.** Publicação digital disponível em <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-04/documents/istt_cs_epa542r04010.pdf>. Acesso em: 26 dez. 2023.

USEPA – United States Environment Protection Agency. **Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater.** Publicação digital disponível em <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30003ONO.PDF?Dockey=30003ONO.PDF>>. Acesso em: 06 dez. 2023.

WIEDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, J. T. **Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface.** John Wiley & Sons, Inc.: 1999.

WOLF et al. **Electrical Resistance Heating: Rapid Treatment for Soil and Groundwater Remediation.** Publicação digital disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/21953/14322>>. Acesso em: 26 dez. 2023

YANG, Y; ZHU, F. **An overview of electrokinetically enhanced chemistry technologies for organochlorine compounds (OCs) remediation from soil.** Environmental Science and Pollution Research, p. 1-20, 2023.

ZHANG, W. **Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview.** Journal of nanoparticle Research, v. 5, p. 323-332, 2003.