

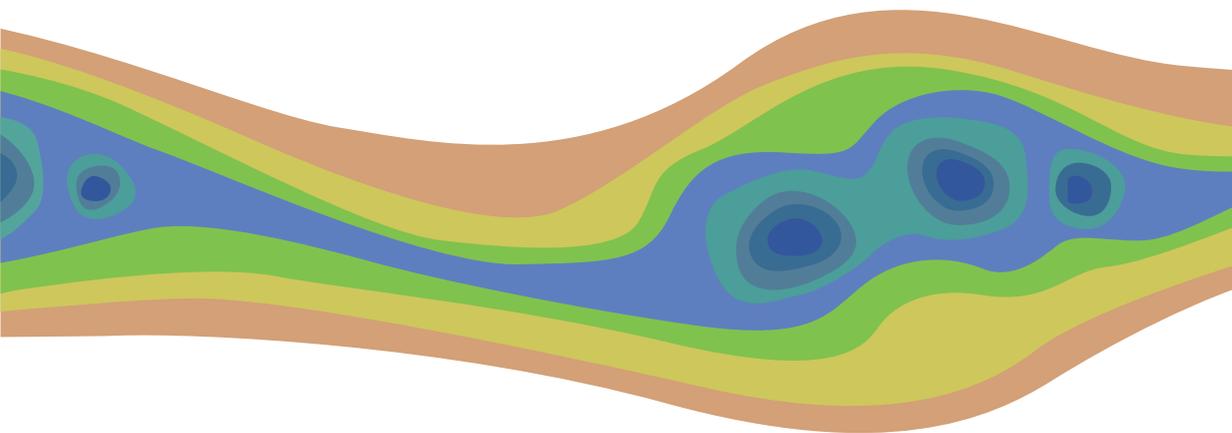
Guia de elaboração de planos de intervenção para o

Gerenciamento de áreas contaminadas

1ª edição revisada

Organização

Sandra Lúcia de Moraes
Cláudia Echevengúá Teixeira
Alexandre Magno de Sousa Maximiano



Esta publicação é um dos frutos do projeto “Desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados com organoclorados”, proposto e coordenado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, em parceria com o Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo - DAEE e com financiamento do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES.

Os objetivos do livro são orientar a elaboração de planos de intervenção e sinalizar respostas para:

- ✓ **Como balizar a tomada de decisão, considerando as dimensões técnica (eficiência), econômica, ambiental e o risco à saúde humana?**
- ✓ **Como apresentar os resultados de forma clara concisa de forma a auxiliar a tomada de decisão?**

Durante quatro anos uma equipe interdisciplinar dedicou-se a desenvolver e validar tecnologias para reduzir e remover organoclorados. À luz do atual estado da arte mundial no tema, foram realizados estudos em escala de laboratório, modelo físico e piloto de campo, envolvendo as rotas tecnológicas de oxidação química, nanorremediação, biorremediação, fitorremediação e dessorção térmica.

Esta obra, portanto, representa o esforço da equipe do IPT em contribuir para os processos de gerenciamento de áreas contaminadas, em termos de abordagem metodológica que auxiliem a tomada de decisão.

Guia de elaboração de planos de intervenção para o

Gerenciamento de áreas contaminadas

1ª Edição revisada

Organizadores

SANDRA LÚCIA DE MORAES

CLÁUDIA ECHEVENGUÁ TEIXEIRA

ALEXANDRE MAGNO DE SOUSA MAXIMIANO

Edição IPT e BNDES

São Paulo

2014

© 2014, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT
Av. Prof. Almeida Prado, 532 - Cidade Universitária - Butantã
05508-901 - São Paulo - SP ou Caixa Postal 0141 - 01064-970 - São Paulo - SP
Telefone (11) 3767-4000 - Fax (11) 3767-4099
www.ipt.br
ipt@ipt.br

Diagramação, ilustração e direção de arte

Páginas & Letras Editora e Gráfica
IPT - Assessoria de Marketing Corporativo: Mariana Marchesi,
Augusto Colin, Vivian Sayuri e Rafael Saito

Capa

Augusto Colin e Mariana Marchesi

Ilustração da Capa

Pluma de contaminação estilizada
(arte de Vinicius Franulovic Viana)

Revisão de referências e citações bibliográficas

Edna Gubitoso

Diretor presidente do IPT

Fernando José Gomes Landgraf

Diretor de Operações e Negócios

Carlos Daher Padovezi

Diretor Financeiro e Administrativo

Altamiro Francisco da Silva

Diretora de Inovação

Zehbour Panossian

Diretor de Pessoas, Sistemas e Suprimentos

Eduardo Lemes

Diretor do Centro de Tecnologias

Geoambientais (CTGEO)

Antonio Gimenez Filho

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas / organizadores Sandra Lúcia de Moraes, Cláudia Echevengúá Teixeira, Alexandre Magno de Sousa Maximiano . -- 1. ed. rev. -- São Paulo : IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo : BNDES, 2014. -- (Publicação IPT ; 4374)

Vários autores.

ISBN 978-85-09-00179-7

I. Análise de risco 2. Áreas contaminadas 3. Áreas contaminadas - Aspectos ambientais - Administração 4. Degradação ambiental 5. Planejamento ambiental 6. Proteção ambiental
I. Moraes, Sandra Lúcia de. II. Teixeira, Cláudia Echevengúá. III. Maximiano, Alexandre Magno de Sousa. IV. Série.

I3-I3084 CDD-363.73

Índice para catálogo sistemático:

I. Planos de intervenção : Gerenciamento de áreas contaminadas : Problemas ambientais : Problemas sociais 363.73

Sumário

PREFÁCIO.....	V
APRESENTAÇÃO.....	291
LISTA DOS AUTORES	XI
INTRODUÇÃO	13

SEÇÃO I

AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS PARA PLANOS DE INTERVENÇÃO

CAPÍTULO 1 – ETAPAS DO GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS - GAC Alexandre Magno de Sousa Maximiano, Sandra Lúcia de Moraes e Cláudia Echevengúá Teixeira	27
CAPÍTULO 2 – INVESTIGAÇÃO GEOAMBIENTAL APLICADA A PLANOS DE INTERVENÇÃO Giulliana Mondelli, José Aparecido Silvério dos Santos, Reginaldo Passos da Cruz, Fernanda Peixoto Manéo e Alexandre Muselli Barbosa.....	35
CAPÍTULO 3 – AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA Alexandre Magno de Sousa Maximiano.....	81

SEÇÃO II

MEDIDAS APLICADAS A PLANOS DE INTERVENÇÃO

PARTE 1 – MEDIDAS DE RESTRIÇÃO, ISOLAMENTO E CONTENÇÃO

CAPÍTULO 4 – MEDIDAS INSTITUCIONAIS Nestor Kenji Yoshikawa e Alexandre Magno de Sousa Maximiano.....	121
---	-----

PARTE 2 - MEDIDAS DE REMEDIAÇÃO

CAPÍTULO 5 – INVESTIGAÇÃO PARA REMEDIAÇÃO Alexandre Magno de Sousa Maximiano e Sandra Lúcia de Moraes.....	135
CAPÍTULO 6 – PROCESSOS QUÍMICOS: OXIDAÇÃO QUÍMICA André Luiz Nunis da Silva e Wagner Aldeia	155
CAPÍTULO 7 – PROCESSOS QUÍMICOS: NANORREMEDIAÇÃO Eduardo Maziero Saccoccio e Sandra Lúcia de Moraes	195

CAPÍTULO 8 – PROCESSOS BIOLÓGICOS: BIORREMEDIAÇÃO Patricia Leo, Rita de Cássia Paro Alli, Débora do Carmo Linhares, Elda Sabino da Silva, Rosa Mitiko Saito Matsubara e Maria Filomena de Andrade Rodrigues.....	231
CAPÍTULO 9 – PROCESSOS BIOLÓGICOS: FITORREMEDIAÇÃO Aline Lopes e Lima, Ligia Ferrari Torella di Romagnano e Daniel Carlos Leite.....	267
CAPÍTULO 10 – PROCESSOS TÉRMICOS: DESSORÇÃO TÉRMICA <i>IN SITU</i> Alex de Oliveira e Oliveira, Marcela Maciel de Araújo, Scandar Gasperazzo Ignatius e Camila Peres Massola.....	291
PARTE 3 – MEDIDAS DE MONITORAMENTO	
CAPÍTULO 11 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS INTERVENÇÕES Giulliana Mondelli, Leandro Gomes de Freitas e Letícia dos Santos Macedo.....	333
SEÇÃO III	
PLANOS DE INTERVENÇÃO	
CAPÍTULO 12 – TOMADA DE DECISÃO E ELEMENTOS TÉCNICOS PARA ELABORAÇÃO DE PLANOS DE INTERVENÇÃO Cláudia Echevengá Teixeira, Sandra Lúcia de Moraes, Alexandre Magno de Sousa Maximiano, Abraham Sin Oih Yu e Rachel Horta Arduin.....	355

Prefácio

O cenário desejado para o gerenciamento de áreas contaminadas ainda não foi implementado no país.

Embora os primeiros casos de áreas contaminadas tenham surgido na década de 1980, período não muito distante das primeiras descobertas realizadas nos EUA e em alguns países da Comunidade Europeia, nesses países foram estabelecidas políticas públicas e construído um adequado arcabouço legal que proporcionaram expressivos resultados no que se refere à identificação e à remediação de áreas contaminadas. A evolução desse mercado atraiu as universidades e centros de pesquisa que, por meio de pesquisas básicas e aplicadas, proporcionaram o desenvolvimento de novas e mais adequadas tecnologias de investigação e de remediação. Programas de qualificação dos profissionais multiplicaram-se e foram estabelecidos programas destinados à certificação desses profissionais. Entretanto, mesmo diante dessas ações positivas, erros também foram cometidos, implicando em consumo de recursos financeiros e materiais que poderiam ter sido evitados.

No Brasil há pouco para se comemorar em relação ao gerenciamento de áreas contaminadas. Não se tem conhecimento de que algum Estado tenha estabelecido políticas relativas à gestão das áreas contaminadas e poucos são os que possuem legislações que abordem o tema. Em relação aos órgãos ambientais, poucos são aqueles que tratam a questão como uma prioridade ou que tenham se estruturado minimamente para fazer frente às demandas surgidas e para cumprir as obrigações fixadas em nível federal pela Resolução Conama 420, de 2009.

No setor produtivo, poucas têm sido as iniciativas das grandes corporações no sentido de identificar e remediar as áreas contaminadas decorrentes do desenvolvimento de suas atividades ao longo de décadas. Na mesma situação encontram-se as áreas ocupadas pelas empresas estatais e órgãos que desenvolvem atividades com potencial de contaminação dos solos e das águas subterrâneas. Na maioria das vezes, os programas de investigação são iniciados só após terem sido demandados pelos órgãos ambientais.

Em relação aos prestadores de serviços, embora o número de empresas que atuam no setor tenha crescido exponencialmente na última década, espe-

cialmente para atender as demandas decorrentes da identificação das áreas contaminadas surgidas pela atividade de comércio de combustíveis automotivos, ainda se verifica que poucas investiram na elevação do seu capital intelectual. Como resultado, as ações de investigação têm sido mal planejadas e executadas, determinando ineficiência dos sistemas de remediação que demandarão ajustes, a um elevado custo financeiro e a um dispêndio desnecessário de tempo.

Portanto, não surpreende o fato da técnica de bombeamento e tratamento ainda estar relacionada como a mais utilizada, conforme dados disponibilizados pela CETESB no Estado de São Paulo, ainda que sua ineficiência para promover a remediação de áreas contaminadas tenha sido relatada pelo National Research Council, nos EUA, ainda na década de 1990.

Também é lamentável o fato das técnicas de remediação serem selecionadas e implementadas com pouca fundamentação técnica e científica, fato que reflete a falta de experiência e conhecimento necessários por parte das empresas de consultoria. Para completar o cenário desolador, em que pese a expressiva evolução das técnicas de investigação ocorrida nas últimas décadas, ainda é pouco significativo o número de áreas em que essas técnicas tenham sido empregadas.

Nesse cenário pouco promissor, as boas notícias devem ser aclamadas. A publicação do Decreto nº 59.263, pelo Estado de São Paulo, traz esperança em relação a um novo período para o gerenciamento de áreas contaminadas. Dentre as medidas alentadoras estão o estabelecimento de mecanismos que levarão à identificação de novas áreas contaminadas, seja pela criação de obrigações relativas ao automonitoramento pelas empresas com potencial poluidor, seja pela obrigação imposta à realização das etapas de investigação (Avaliação Preliminar e Investigação Confirmatória) que levarão à caracterização da contaminação eventualmente existente. Também deve ser destacada a iniciativa de se estabelecer um fundo destinado a financiar as atividades de investigação e remediação de áreas contaminadas, assim como a exigência de acreditação das empresas que atuam no gerenciamento de áreas contaminadas, exigência que valorizará aquelas empresas que, mesmo diante da difícil concorrência dos últimos anos, investiram na capacitação de seus profissionais e na incorporação de novas técnicas.

Na academia destacam-se as ações isoladas dos pesquisadores que, superando as dificuldades aparentemente infundáveis de estrutura e apoio, desenvolvem projetos destinados a avaliar e desenvolver técnicas que sejam melhor adaptadas às condições ambientais do país.

A publicação do presente Guia completa o elenco de boas notícias, pois além de consistir em uma das poucas publicações ocorridas em nosso país sobre o tema, expõe a recente experiência dos autores a resultante de pesquisas por eles desenvolvidas sobre técnicas de remediação que ainda não têm seu emprego disseminado no país, representando, portanto, uma importante contribuição para o mercado.

Destaca-se, também, a análise sobre o emprego do conceito de sustentabilidade no processo de seleção das técnicas de remediação a serem empregadas em uma área contaminada, exemplificado pela utilização da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV). Trata-se de tema ainda pouco difundido no gerenciamento de áreas contaminadas, mas que, uma vez desenvolvido e implementado, certamente se constituirá na base para o processo de tomada de decisão em relação às medidas de intervenção a serem adotadas.

Rodrigo César de Araujo Cunha

Apresentação

Esta publicação é um dos frutos do projeto “Desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados com organoclorados”, proposto e coordenado pelo IPT, em parceria do Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo - DAEE e com financiamento do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES.

Durante quatro anos uma equipe interdisciplinar dedicou-se a desenvolver e validar tecnologias para reduzir e remover organoclorados, tendo como estudo de caso uma área contaminada por isômeros de hexaclorociclohexano. Os estudos foram realizados em escala de laboratório, modelo físico e piloto de campo, envolvendo as rotas tecnológicas de oxidação química, nanorremediação, biorremediação, fitorremediação e dessorção térmica.

O projeto foi desenvolvido à luz do atual estado da arte mundial no tema, bem como os procedimentos preconizados para o gerenciamento de áreas contaminadas do Estado de São Paulo. Algumas questões guiaram a equipe ao longo do projeto: como socializar os conhecimentos e auxiliar no processo de gerenciamento de áreas contaminadas a partir do projeto? Como balizar a tomada de decisão, considerando as dimensões técnica (eficiência), econômica, ambiental e o risco à saúde humana? Como apresentar os resultados de forma clara concisa de forma a auxiliar a tomada de decisão? Existe alguma lacuna a ser preenchida ou aprimorada para o contexto brasileiro?

A partir destes questionamentos, surgiu a ideia de tentar responder ou sinalizar possibilidades, a partir de um documento voltado à elaboração de planos de intervenção. Esta obra, portanto, representa o esforço da equipe do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT em contribuir para os processos de gerenciamento de áreas contaminadas, em termos de abordagem metodológica, pautada em preceitos técnico-científicos que auxiliem a tomada de decisão. Não temos, no entanto, a pretensão de esgotar o tema, mas visamos disseminar o aprendizado adquirido, contribuindo com a sociedade brasileira.

Os autores agradecem a todos os envolvidos, pessoas e entidades que ajudaram a viabilizar esse projeto.

Lista dos autores

GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS: GUIA DE ELABORAÇÃO DE PLANOS DE INTERVENÇÃO

1ª Edição – 2013

Abraham Sin Oih Yu	IPT
Alex Oliveira e Oliveira	IPT
Alexandre Magno de Sousa Maximiano	Consultor
Alexandre Muselli Barbosa	IPT
Aline Lopes e Lima	Colaborador
André Luiz Nunis da Silva	IPT
Camila Peres Massola	IPT
Cláudia Echevengúá Teixeira	IPT
Daniel Carlos Leite	Colaborador
Débora do Carmo Linhares	IPT
Eduardo Maziero Saccoccio	Colaborador
Elda Sabino da Silva	IPT
Fernanda Peixoto Manéo	Colaborador
Giulliana Mondelli	IPT
José Aparecido Silvério dos Santos	IPT
Leandro Gomes de Freitas	IPT
Letícia dos Santos Macedo	IPT
Ligia Ferrari Torella di Romagnano	IPT
Marcela Maciel de Araújo	Colaborador
Maria Filomena de Andrade Rodrigues	IPT
Nestor Kenji Yoshikawa	IPT
Patricia Leo	IPT
Rachel Horta Arduin	IPT
Reginaldo Passos da Cruz	IPT
Rita de Cássia Paro Alli	IPT
Rosa Mitiko Saito Matsubara	IPT
Sandra Lúcia de Moraes	IPT
Scandar Gasperazzo Ignatius	IPT
Wagner Aldeia	IPT

Introdução

O meio ambiente sofre as consequências da poluição desde que o homem começou a desenvolver suas atividades produtivas de forma organizada, associadas a processos industriais de transformação, extração, estocagem e manuseio de matérias-primas e de seus produtos, bem como o transporte em diferentes modais, entre outros. Destaca-se neste cenário, o papel da revolução industrial ocorrida no século XVIII pela qual se deu a transição dos métodos de produção artesanais por processos conduzidos por máquinas, com o aumento expressivo do consumo de recursos naturais e a fabricação de novos produtos químicos. O meio ambiente passou a ser o receptáculo de todos os resíduos e substâncias químicas advindos do processo de industrialização. Desta ação surgiram as áreas contaminadas (AC) e inúmeros impactos negativos sobre a saúde humana e ao ambiente.

A partir de estudos acadêmicos que vieram a público (CARSON, 2010; COLBORN; DUMANOSKI; MYERS, 1997), indicando que as atividades humanas estavam interferindo negativamente na saúde do planeta, o homem vem assumindo, nas últimas duas décadas, uma nova postura associada a mudan-

ça de percepção quanto à qualidade ambiental do meio onde vive (entorno). Este novo olhar vem desencadeando ações e estratégias de preservação do meio ambiente, de ocupação do solo e de desenvolvimento de processos produtivos menos danosos.

No mundo as questões ambientais têm sido discutidas partindo de iniciativas governamentais, entre as quais destacam-se:

- Política Ambiental Americana (NEPA), em 1969;
- Conferência sobre o Meio Ambiente das Nações Unidas em Estocolmo, em 1972;
- Relatório Nosso Futuro Comum, em 1987, produto do trabalho realizado pela Comissão Mundial de Meio Ambiente e Desenvolvimento;
- Conferência sobre o Meio Ambiente das Nações Unidas no Rio de Janeiro, em 1992.

O tema áreas contaminadas começou a ser discutido no final da década de 70, em função da repercussão internacional do caso Love Canal, um vilarejo localizado em Nova Iorque, onde toneladas de resíduos industriais começaram a borbulhar em quintais, porões e encanamentos residenciais (CORTÊS et al., 2011). Entretanto, em 1956 já havia sido identificado o que ficou conhecido como o Desastre de Minamata, que é a denominação dada ao envenenamento de centenas de pessoas por mercúrio ocorrido na cidade de Minamata, no Japão, em consequência do lançamento, por uma indústria, de detritos contendo mercúrio na baía de Minamata, desde 1930.

O gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) passou a fazer parte da agenda ambiental visando mitigar impactos ambientais, possibilitando a contínua ocupação e reocupação de áreas contaminadas, por meio da minimização e controle dos riscos. Contudo, o gerenciamento de áreas contaminadas configura ainda um dos maiores desafios ambientais para os órgãos reguladores, empreendedores, acadêmicos, profissionais e sociedade mundial. Considerando a expansão urbana, áreas contaminadas vêm sendo utilizadas ou podem ter uma ocupação futura em todas as regiões do planeta. O uso destas áreas potencialmente contaminadas e a eventual exposição do homem aos contaminantes presentes pode conferir um potencial risco à saúde humana.

No Brasil, a Lei Federal nº 6.938 (BRASIL, 1981) que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, deu os passos iniciais para o estabelecimento de

regras legais para a questão ambiental de forma ampla. No que se refere ao gerenciamento de áreas contaminadas pode-se considerar como primeira iniciativa o Decreto-Lei nº 1.413, de 1975 (BRASIL, 1975), que dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais.

A legislação ambiental brasileira é recente mas bastante sofisticada no que diz respeito ao gerenciamento de áreas contaminadas, a exemplo da Resolução CONAMA nº 420 (CONAMA, 2009), assim como a lei estadual paulista nº 13.577, de 8 de julho de 2009 (SÃO PAULO, 2009), que dispõe sobre as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas. Entretanto, no Brasil, até o ano de 2009, poucas legislações específicas foram escritas para regulamentar a matéria, tanto para a orientação das ações dos responsáveis pela contaminação, como para atuação de empresas de consultoria e engenharia ambiental (responsável técnico) e profissionais da área.

O GAC é definido pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2013a) como sendo um conjunto de medidas tomadas com o intuito de minimizar o risco proveniente da existência de áreas contaminadas, à população e ao meio ambiente. Essas medidas devem proporcionar os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas.

Nos últimos 15 anos diversas iniciativas técnicas e legais têm auxiliado no direcionamento adequado de projetos de GAC em todo território nacional. A Cetesb em São Paulo, como pioneira neste tema no Brasil, tem colaborado sistematicamente para definição de procedimentos técnicos, diretrizes, normas e padrões utilizados no GAC. Exemplos destas iniciativas são o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2013a), os Valores Orientadores para o Estado de São Paulo (CETESB, 2005), a DD 103/2007 (CETESB, 2007), DD 263/2009 (CETESB, 2009), dentre diversos outros documentos que são utilizados como referência em São Paulo e em outros estados da União.

Além da Cetesb, no Brasil merecem destaque, por suas iniciativas para orientação e controle do mercado de GAC, a FEAM em Minas Gerais, INEA no Rio de Janeiro, IAP no Paraná, FATMA em Santa Catarina e FEPAM no Rio Grande do Sul. Todos esses estados têm trabalhado no sentido de se estabelecer os padrões necessários para que o GAC seja desenvolvido de forma adequada, visando minimizar o risco à saúde humana e ao meio ambiente associado à utilização de áreas contaminadas.

Desde a metade da década passada a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) vem desenvolvendo normas específicas para as fases do gerencia-

mento de áreas contaminadas, entre as quais podem ser destacadas as normas para instalação de poços (ABNT, 2007a; ABNT, 2008), avaliação preliminar (ABNT, 2007b), investigação confirmatória (ABNT, 2011), investigação detalhada (ABNT, 2013) e recentemente avaliação de risco à saúde humana (em fase de publicação).

Outro fato importante que auxiliou o estabelecimento de regras claras para o GAC foi a consolidação de técnicas de avaliação de risco à saúde humana como ferramenta fundamental no processo de tomada de decisão. Sendo assim, qualquer projeto de gerenciamento de área contaminada deve utilizar a avaliação de risco como pilar para o estabelecimento de Concentrações Máximas Aceitáveis (CMA) com base em dados obtidos nas etapas de avaliação e investigação ambiental e premissas de quantificação do risco, visando o estabelecimento de medidas de intervenção que visem o controle e a contenção da contaminação e redução de massa do contaminante no meio físico. Essa estratégia pode ser observada no CONAMA nº 420, na DD 103/2007 CETESB, na Lei nº 13.577 do Estado de São Paulo e no seu decreto 59.263 de 2013, e foi consolidada pelo desenvolvimento da Planilha de Cálculo para Avaliação de Risco e CMAs (CETESB, 2013b).

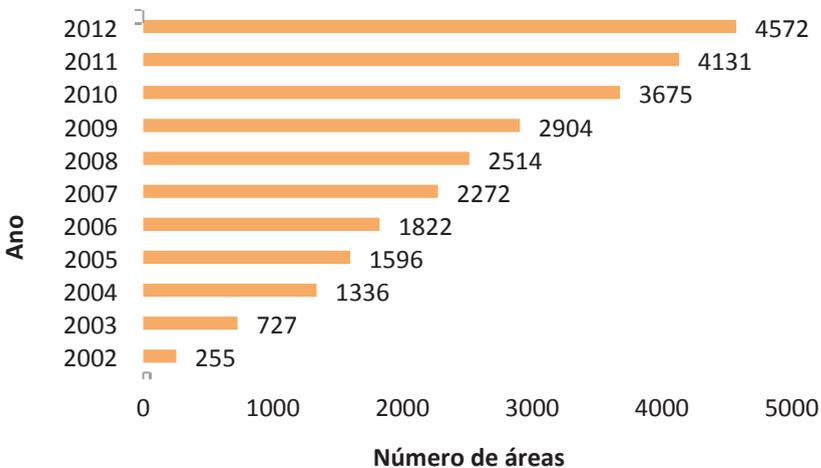
Iniciativas de desenvolvimento de estudos acadêmicos sobre o tema também podem ser observadas em várias universidades da união (LEMOS, 1993; BORGES, 1996; CUNHA, 1997; CROZERA, 2001; MAXIMIANO, 2001; NAKAGAWA, 2003; SOARES, 2004; BERGER, 2005; SCHNEIDER, 2005; RODRIGUEZ, 2006; TROVÃO, 2006). Alguns destes estudos aplicados a casos reais de contaminação (DOMINGUEZ, 2001).

No Estado de São Paulo, a Cetesb em 2002, divulgou a primeira versão do Cadastro de áreas contaminadas, reconhecendo publicamente a existência de 255 áreas contaminadas no Estado. A última atualização, ocorrida em dezembro 2012, registrou 4.572 áreas contaminadas e reabilitadas no estado. A Figura 1 ilustra a evolução do cadastro de áreas contaminadas desde 2002.

Outros Estados como Minas Gerais com 365 áreas cadastradas desde 2009 e Rio de Janeiro com 160 áreas cadastradas em 2013, mantêm bancos de dados disponibilizados na internet para que o gerenciamento ambiental destas áreas se torne público e de fácil acesso pela sociedade em geral.

Figura 1 - Evolução do número de áreas contaminadas e reabilitadas cadastradas no Estado de São Paulo

Fonte: adaptado de CETESB (2012)



A Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental (CGVAM) ligada ao Ministério da Saúde do Brasil, por meio da Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Solo Contaminado (VIGISOLO), desenvolveu um trabalho de análise das 700 áreas cadastradas do Sissolo (Sistema de Informações de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Solo Contaminado) no período de julho de 2004 a setembro de 2007. Segundo Lemos et al. (2009) a Região Norte apresenta um total de 138 áreas, onde o Estado do Tocantins totaliza 49 áreas. Nessa região, as áreas de disposição de resíduos urbanos se destacam, totalizando 51 áreas cadastradas. Das 184 áreas cadastradas na Região Nordeste, a maioria se enquadra na classificação de áreas industriais (62). O Estado do Rio Grande do Norte apresenta o maior número de áreas cadastradas no Sissolo (59). Na Região Sudeste, 128 áreas foram cadastradas, das quais a maioria é classificada como Unidades de Postos de Abastecimento e Serviço (43). O Estado do Rio de Janeiro se destacou no cadastro de 84 áreas. A Região Sul apresenta um total de 78 áreas alimentadas no Sissolo, onde o Estado do Rio Grande do Sul totaliza 48 áreas. As áreas desativadas representam a maior parte dos cadastros realizados na região (27). Para a Região Centro-Oeste, verifica-se um total de 136 áreas cadastradas, onde o Estado do Mato Grosso se destaca com 104 áreas alimentadas no Sissolo. Nessa região, a maior parte das áreas cadastradas (47) é classificada como depósito

de agrotóxicos. Em relação ao tipo de propriedade das áreas, 417 (62,8%) são de propriedade privada e 247 (37,2%) de propriedade pública.

Dessa forma, é fundamental que técnicas de aquisição e tratamento de dados ambientais, conceitos para avaliação e gerenciamento do risco à saúde humana, bem como medidas para reabilitação de áreas contaminadas, sejam continuamente estudadas, visando o aprimoramento e desenvolvimento de estratégias. Tais estratégias devem ser defensáveis tecnicamente e possuir equilíbrio do binômio custo-benefício para serem aplicadas no gerenciamento de áreas contaminadas.

Neste contexto, o presente Guia objetiva dar uma contribuição, integrada em uma mesma obra, quanto aos requisitos mínimos para a elaboração de planos de intervenção, para a reabilitação de áreas contaminadas. A elaboração do plano de intervenção na concepção desse Guia envolve e considera os critérios e conceitos do gerenciamento de risco, bem como as abordagens da teoria da decisão, dentro do princípio da tomada de decisão compartilhada e remediação sustentável.

O Quadro 1 apresenta os principais termos e definições atrelados a planos de intervenção que serão desenvolvidos ao longo desse Guia. Ressalta-se que as definições apresentadas consideram as legislações em vigor e definições propostas pelos autores.

Quadro 1 - Principais termos e definições adotados nesse Guia

Fonte: Elaborado pelos autores com dados do CONAMA (2009); São Paulo (2009); São Paulo (2013)

Termo	Definição	Fonte
Intervenção	Etapa de execução de ações de controle para a eliminação do perigo ou redução, a níveis toleráveis, dos riscos identificados na etapa de diagnóstico, bem como o monitoramento da eficácia das ações executadas, considerando o uso atual e futuro da área, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes;	Resolução Conama 420
	Ação que objetive afastar o perigo advindo de uma área contaminada.	Lei 13.577/2009 - SP
Medidas de intervenção	Conjunto de ações adotadas visando à eliminação ou redução dos riscos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger, decorrentes de uma exposição aos contaminantes presentes em uma área contaminada, consistindo da aplicação medidas de remediação, controle institucional e de engenharia.	Decreto 59263/2013
Medidas de controle institucional	Ações, implementadas em substituição ou complementarmente às técnicas de remediação, visando afastar o risco ou impedir ou reduzir a exposição de um determinado receptor sensível aos contaminantes presentes nas áreas ou águas subterrâneas contaminadas, por meio da imposição de restrições de uso, incluindo, entre outras, ao uso do solo, ao uso de água subterrânea, ao uso de água superficial, ao consumo de alimentos e ao uso de edificações, podendo ser provisórias ou não.	Decreto 59263/2013
Medidas emergenciais	Conjunto de ações destinadas à eliminação do perigo, a serem executadas durante qualquer uma das etapas do gerenciamento de áreas contaminadas.	Decreto 59263/2013

(continua)

Quadro 1 - Principais Termos e Definições adotados neste Guia (continuação)

Termo	Definição	Fonte
Medidas de engenharia	Ações baseadas em práticas de engenharia, com a finalidade de interromper a exposição dos receptores, atuando sobre os caminhos de migração dos contaminantes.	Decreto 59263/2013
Medidas de remediação	Conjunto de técnicas aplicadas em áreas contaminadas, divididas em técnicas de tratamento, quando destinadas à remoção ou redução da massa de contaminantes, e técnicas de contenção ou isolamento, quando destinadas à prevenir a migração dos contaminantes.	Decreto 59263/2013
Remediação	Uma das ações de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste na aplicação de técnicas, visando a remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes; Remediação de área contaminada: adoção de medidas para a eliminação ou redução dos riscos em níveis aceitáveis para o uso declarado.	Resolução Conama 420 Lei 13.577/2009 - SP
Investigação para remediação	Etapa do processo de GAC voltado para dar subsídios à concepção e detalhamento de um projeto de remediação, partindo de levantamentos de dados referentes as características da área contaminada até o estudo de viabilidade das tecnologias a serem empregadas, com foco na aplicação da tecnologia de remediação na área, em função do risco apresentado.	Sugerido pelos autores
Plano de intervenção	É o documento que apresenta a escolha do melhor conjunto de medidas de intervenção voltadas ao gerenciamento e minimização do risco, selecionado em função da viabilidade técnica, econômica e ambiental.	Sugerido pelos autores

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15495-1**: Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares – Parte 1: Projeto e Construção. Rio de Janeiro: ABNT, 2007a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15495-2**: Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares – Parte 2: Desenvolvimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-1**: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 1: Avaliação preliminar. Rio de Janeiro: ABNT, 2007b.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-2**: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 2: Investigação confirmatória. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-2**: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 2: Investigação detalhada. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

BERGER, T. M. **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo – enfoque na aplicação do processo TERRAFERM®**. 2005. 99f. Tese (Doutorado) – Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grandre do Sul, Porto Alegre, 2005.

BORGES, A. F. **Avaliação dos mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH) no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ**. 1996. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1996.

BRASIL. Decreto-lei nº 1413, de 31 julho de 1975. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais. **Diário Oficial da União**, Brasília, 1 ago. 1975.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2 set. 1981.

CARSON, R. Primavera **silenciosa**. São Paulo: Gaia Editora, 2010. 328 p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. DD 263/2009. **Investigação detalhada e plano de intervenção para postos de serviço e sistemas retalhistas.** São Paulo: CETESB, 2009.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Decisão de Diretoria nº 103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007.** Dispõe sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/proced_gerenciamento_ac.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2011.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Planilhas para Avaliação de Risco em Áreas Contaminadas sob Investigação.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avalia%E7%E3o-de-risco/8-planilhas>>. Acesso em: 7 out. 2013b.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo: Cetesb, 2005.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas.** São Paulo: CETESB, 2013a. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das--acs>>. Acesso em: 1 out. 2013.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Diretoria de Controle Ambiental. **Texto explicativo relação de área contaminada e reabilitada no Estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, 2012. 14 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2012/texto-explicativo.pdf>>. Acesso em: 1 out. 2013.

COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. P. **O futuro roubado.** Porto Alegre, L&PM, 1997.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº 249, 30 dez. 2009. p. 81-84.

CÔRTEZ, P. L.; ALVES FILHO, A. P.; RUIZ, M. S.; TEIXEIRA, C. E. A deposição de resíduos industriais organoclorados no litoral do Estado de São Paulo: um estudo de caso. **RAI: Revista de Administração e Inovação**, v. 8, n. 2, p. 132-163, 2011.

CROZERA, E. H. **Identificação das áreas contaminadas no município de Ribeirão Pires – São Paulo**. 2001. 205 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CUNHA, R. C. A. **Avaliação de risco em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas estudo de caso**. 1997. 128 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

DOMINGUEZ, L. A. E. **Determinação de focos secundários de contaminação por hexaclorociclohexano no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias (RJ)**. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, 2001.

LEMONS, A. F.; RODRIGUES, C.; BUOSI, D.; TAVARES, D.; NAVEGA, D.; CARNEIRO, F. F.; ALONZO, H.; NETTO, G. F.; BUENO, P. C. **Populações potencialmente expostas no Brasil: uma avaliação do Sistema de Informação de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Áreas contaminadas – SISOLO**. Brasília: Secretaria de Vigilância em Saúde, 2009. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/congresso_epidemiologia.pdf>. Acesso em: 7 out. 2013.

LEMONS, W. P. **Acoplamento poço-reservatório para análise de testes em poços não surgentes**. 1993. 171 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de engenharia mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

MAXIMIANO, A. **Determinação de valores de concentrações aceitáveis de BTEX E PAH no Solo e na água subterrânea utilizando o procedimento de ação corretiva baseada no risco (RBCA) aplicado a vazamentos de combustíveis na Cidade de São Paulo**. São Paulo: IGC/USP, 2001. 79p.

NAKAGAWA, L. E. M. **Alteração das características do solo para remoção de hexaclorobenzeno de área contaminada**. 66p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Ecossistemas Terrestres e Aquáticos) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

RODRIGUEZ, C. P. M. **A influência das características dos solos na remediação de solos contaminados através de processos oxidativos avançados com persulfato e reagente de fenton**. 2006. 80 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SÃO PAULO (Estado) Decreto nº 59.263, de 5 junho de 2013. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 6 jun. 2013.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 8 jul. 2009.

SCHNEIDER, M. R. **Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e influência sobre o risco à saúde humana**. 2005, 192 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004, 214 f. Tese (Doutorado) – Escola superior de agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

TROVÃO, R. S. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no município de Guarulhos – SP**. 2006. 224 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Seção I

Aquisição e tratamento de dados para planos de intervenção



1

Etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas - GAC

Alexandre Magno de Sousa Maximiano,
Sandra Lúcia de Moraes e Cláudia Echevengúá Teixeira

Área contaminada é definida pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), como sendo uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural (CETESB, 2007). Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente (solo, sedimentos, rochas, materiais utilizados para aterrar os terrenos, águas subterrâneas, zonas não saturada e saturada, paredes, pisos e estruturas de construções).

A Lei Estadual nº 13.577, de 8 de julho de 2009, estabelece que área contaminada é uma área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria que contenha quantidades ou concentrações de matéria em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a proteger (SÃO PAULO, 2009).

Segundo a EUGRIS (2013), área contaminada (*contaminated land*) é a área

que contém substâncias em níveis que não estariam normalmente presentes. Essas substâncias podem ser elementos químicos, compostos orgânicos, gases como o dióxido de carbono ou metano, ou até mesmo nutrientes de plantas como nitrogênio e fósforo. A presença dessas substâncias em níveis elevados pode, ou não, ser prejudicial. No entanto, o termo áreas contaminadas é mais frequentemente usado para descrever a área onde há pelo menos uma suspeita de que a contaminação possa ser prejudicial aos seres humanos, água, edifícios ou ecossistemas.

Em alguns países da Europa, essa definição se diferencia da descrita acima. Na União Europeia, por exemplo, área contaminada é definida como sendo uma localização que, como resultado da atividade humana, oferece um risco inaceitável para a saúde humana e aos ecossistemas. Um local contaminado (*contaminated site*) é um problema em áreas restritas (*sites*) ao redor da fonte, onde há uma ligação direta com a fonte de contaminação.

A França define área contaminada como um local que apresenta um risco real ou potencial, de longa duração para a saúde humana ou ao ambiente, como resultado da poluição de um determinado meio, resultante da atividade humana anterior ou atual.

No Reino Unido área contaminada (*contaminated land*) é definida como sendo uma área que, devido à presença de materiais, seja reportada às autoridades locais como estando em uma situação tal que:

- cause dano, ou haja possibilidade significativa de dano, ou
- águas controladas estejam sendo poluídas ou estejam na iminência de serem poluídas.

Nos Estados Unidos área contaminada (*brownfield site*), com algumas exceções legais e adições, é designada como sendo bens imóveis, cuja expansão, remodelação, ou reutilização pode ser complicada pela presença ou potencial presença de uma substância perigosa, poluente ou contaminante (USEPA, 2013). Os *brownfields sites* também incluem, sem estarem limitados, três tipos específicos de bens:

- locais contaminados com petróleo ou produtos de petróleo;
- locais contaminados com substâncias controladas;
- locais degradados pela mineração.

Nos últimos 30 anos, os países ao redor do mundo têm desenvolvido e implementado diretrizes e normas para a investigação, mitigação e remediação de áreas contaminadas, principalmente nos Estados Unidos e na Europa.

No Brasil, diante da importância de se promover mecanismos de gestão compartilhada do meio ambiente, especificamente relacionados à contaminação do solo, foi editada a Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009, a qual dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas. A Resolução CONAMA nº 420, institui no âmbito federal o gerenciamento de áreas contaminadas, impondo aos estados o cadastramento e divulgação pública de áreas contaminadas.

O gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) é caracterizado por um conjunto de medidas que asseguram o conhecimento das características das áreas contaminadas e a definição de medidas de intervenção mais adequadas a serem exigidas, visando eliminar ou minimizar os danos e/ou riscos aos bens a proteger, gerados pelos contaminantes nelas contidos (SÃO PAULO, 2013).

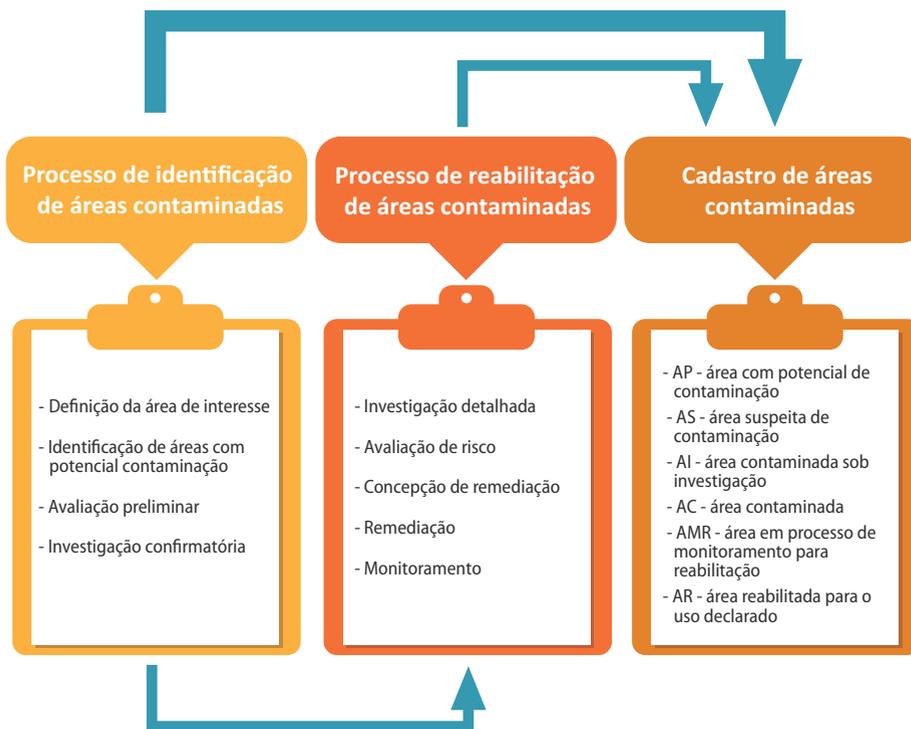
Neste contexto, pode-se dizer que o gerenciamento de uma área contaminada deve conter duas grandes fases de entendimento do problema. A primeira fase é a da identificação da contaminação, composta da avaliação preliminar e investigação confirmatória. A segunda fase é a reabilitação da área que é composta pela investigação detalhada, avaliação de risco, plano de intervenção e monitoramento. O processo de GAC deve ser finalizado com a reabilitação da área para o uso pretendido e declarado ao órgão ambiental, durante o processo de gerenciamento.

A metodologia de gerenciamento de áreas contaminadas estipulada no Manual da Cetesb, no Decreto Estadual Nº 59.263 de 2013 e na Resolução Conama Nº 420 é baseada em etapas sequenciais apresentadas resumidamente na Figura 1.

Na fase de identificação da contaminação são identificadas as áreas suspeitas de contaminação (AS) com base em estudo da avaliação preliminar, que deverá ser seguida da realização do estudo de investigação confirmatória, se observados indícios da presença de contaminação ou condições que possam representar perigo. O desenvolvimento da Investigação Confirmatória possibilitará classificar a área de interesse como contaminada sob investigação (AI), quando comprovadamente constatada a presença de concentrações no solo e ou nas águas subterrâneas das substâncias químicas de interesse acima dos valores de in-

Figura 1 - Resumo das etapas do gerenciamento de áreas contaminadas

Fonte: Adaptado de CETESB (2007); SÃO PAULO (2013) e CONAMA (2009)



investigação (VI). Caso a contaminação não seja constatada a área será classificada como Área com Potencial de Contaminação (AP).

Caso ao final da investigação confirmatória a área seja classificada como AI, a fase de reabilitação da área deve ser iniciada. Esta etapa é iniciada pelo estudo de investigação detalhada, no qual dados detalhados sobre o uso da área e adjacências, processo produtivo, meio físico e contaminação, são obtidos com objetivo de estabelecer o entendimento da distribuição e mapeamento espacial da contaminação, bem como sua dinâmica no meio físico.

A investigação detalhada deverá subsidiar o estudo de avaliação de risco à saúde humana que tem como objetivo a identificação e quantificação dos riscos à saúde de potenciais receptores quando estes estão expostos à contaminação previamente investigada a partir de cenários de exposição padronizados. Ao fim

dessa etapa, quando for constatada a existência de risco à saúde humana acima do risco aceitável imposto pela legislação vigente a área será classificada como Área Contaminada sob Intervenção (ACI), caso o risco não seja constatado a área será classificada como Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação (AMR).

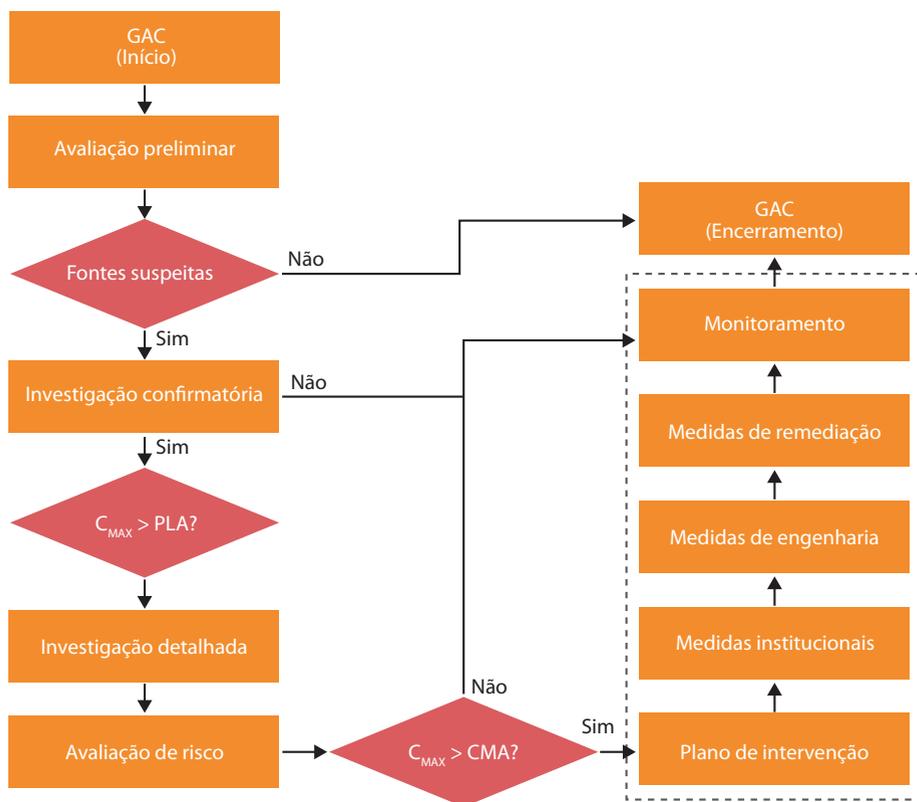
Ainda na fase de reabilitação da área, após a avaliação de risco, deve ser desenvolvido o plano de intervenção. Nele serão definidas as medidas de intervenções a serem aplicadas na área de interesse com objetivo de controlar a exposição de um receptor a uma contaminação e ou minimizar o risco à níveis aceitáveis. Estas medidas podem ser de contenção e controle do tipo institucional (MI) ou de engenharia (ME) ou de redução de massa de contaminante do tipo remediação (MR).

Também devem ser consideradas as medidas de monitoramento (MM) para que se avalie o desempenho das medidas de intervenção, considerando o uso atual e futuro da área. Ao fim do processo, quando o risco for considerado tolerável, a área deverá ser classificada como Área Reabilitada para uso declarado (AR).

A Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas do gerenciamento de Áreas Contaminadas, conforme descrito anteriormente.

Figura 2 - Fluxograma das etapas do gerenciamento de áreas contaminadas

Fonte: Elaborado pelos autores



Detalhes da execução técnica de cada etapa do gerenciamento de áreas contaminadas podem ser obtidos na ABNT/NBR 15.515 – Passivo ambiental em solo e água subterrânea, Parte 1: “Avaliação Preliminar”, Parte 2: “Investigação Confirmatória” e Parte 3: “Investigação Detalhada”, e ABNT/NBR 16209 – “Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas”. Também devem ser considerados os dispositivos legais previstos no CONAMA 420, orientações técnicas dos órgãos ambientais estaduais e municipais e, no caso do Estado de São Paulo, a Lei nº 13.577 e seu decreto nº 59.263.

REFERÊNCIAS

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria Nº 103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007**. Dispõe sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo: Cetesb, 2007. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/proced_gerenciamento_ac.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2012.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº 249, 30 dez. 2009. p. 81-84.

EUGRIS - European Groundwater and Contaminated Land Information System. Remediation options. **EUGRIS**: portal for soil and water management in Europe. Disponível em: <<http://www.eugris.info/index.asp>>. Acesso em: 1 out. 2013.

SÃO PAULO (Estado). Decreto Estadual nº 59.263, de 5 de junho de 2013. Regula a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 6 jun. 2013.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 8 jul. 2009.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Brownfields and land revitalization*. Disponível em: <<http://epa.gov/brownfields>>. Acesso em: 3 out. 2013.

2

Investigação geoambiental aplicada a planos de intervenção

Giulliana Mondelli, José Aparecido Silvério dos Santos,
Reginaldo Passos da Cruz, Fernanda Peixoto Manéo e
Alexandre Muselli Barbosa

A aquisição de dados geoambientais para investigação de áreas contaminadas, voltada para implantar ações de intervenção efetivas, envolve o conhecimento detalhado do meio físico, assim como de sua contaminação. Este conhecimento se dá de maneira integrada, usando métodos de investigação em campo e laboratório, sendo muitos deles clássicos das seguintes áreas do conhecimento: Mecânica dos Solos, Agronomia, Saneamento Ambiental, Geoquímica, Hidrogeologia, Química e Geotecnia Ambiental.

A caracterização do solo para a resolução de problemas de poluição e contaminação requer a obtenção de parâmetros físico-químicos, por meio de métodos já normatizados no Brasil ou não. Com o objetivo de integrar todos estes métodos para uma única finalidade, que é a investigação para planos de intervenção, utiliza-se aqui o termo *geoambiental*. Este termo começou a ser utilizado nos anos 90 no Canadá, cuja melhor definição é dada por Davies e Campanella (1995b): “é o campo de estudo que faz a ligação entre Geologia, Geotecnia, Engenharia Ambiental e ciências correlatas, para dar origem a uma área de interesse

que inclui todas as preocupações ambientais dentro do meio geológico natural ou modificado”.

De maneira mais ampla, o termo *investigação geoambiental* é um estudo de caráter multidisciplinar que realiza o diagnóstico de uma área, contaminada ou não, determinando suas condições de uso e ocupação, e oferecendo subsídios principalmente para projetos de remediação. Durante uma investigação *geoambiental*, além do conhecimento dos parâmetros geológico-geotécnicos, também é necessário obter conhecimento sobre as condições hidrogeológicas, condições atmosféricas e as influências do meio biótico, incluindo as características físico-químicas dos poluentes. A integração de diferentes técnicas de investigação tem sido uma proposta interessante para a realização de caracterização geológico-geotécnica e da construção do modelo de variabilidade espacial de contaminantes nos últimos anos. E antes de qualquer intervenção na área investigada, todo esse conhecimento é fundamental para que as metas de remediação sejam atingidas quantitativamente, ou mesmo para que ações de engenharia sejam efetivas considerando as particularidades do meio físico e dos principais contaminantes envolvidos.

Desse modo, o presente capítulo abordará de uma maneira breve as técnicas *in situ*, diretas e indiretas, superficiais e invasivas, que permitem obter as condições naturais dos solos a serem avaliados, contaminados ou não, enquanto os ensaios laboratoriais, por meio de amostragens de solo, de resíduos, de água e de gases fornecem os parâmetros físico-químicos obtidos em condições controladas, para representar as condições reais da área investigada.

1. AMOSTRAGEM

Diante da impossibilidade de examinar uma área contaminada por inteiro, os criteriosos procedimentos de amostragem e preparação, têm em muito colaborado com a qualidade das análises para caracterização físico-química de diferentes amostras. A coleta das amostras, seguida de sua preparação e armazenamento para encaminhamento aos laboratórios analíticos ou para determinação de suas características físicas e mecânicas, são determinantes nos resultados finais de cada parâmetro, assim como para interpretação das plumas de contaminação.

É muito importante, que a equipe de técnicos de campo responsáveis pelas sondagens e amostragens seja especializada nas áreas de pedologia, geomorfologia ou geotecnia, bem como na descontaminação dos equipamentos e manejo dos resíduos gerados. É imprescindível o uso de equipamentos de proteção individual - EPI's.

O conhecimento obtido a partir de análises físico-químicas realizadas em campo ou em laboratório contribuirá para explicar fenômenos relativos ao meio ambiente. Por isso, a seguir são descritos alguns procedimentos mais utilizados nas coletas de amostras de solo ou resíduo, em estado deformado e indeformado, ressaltando suas finalidades, quando e como utilizar.

1.1. Solo em estado deformado

Solo ou amostra de solo em estado deformado refere-se à condição em que a estrutura original ou “in situ” foi destruída, destorroada ou desagregada.

Para a fase de investigação de uma área contaminada, as amostras deformadas podem ser coletadas em solos superficiais ou em subsuperfície, executando-se sondagens, aberturas de trincheiras ou em taludes (cortes recentes). Para esses procedimentos os equipamentos utilizados são descritos a seguir:

a) Trado Manual

Equipamento composto por sistema de cruzeta para giro e apoio, hastes com roscas ou engates rápidos e compartimento coletor de amostra (em aço inox ou similar), que pode ser do tipo holandês $\varnothing 2^{1/2}$ ”; tipo concha ou caneco $\varnothing 2^{1/2}$ ”, 3”, 4” e 6”; helicoidal ou rosca $\varnothing 1, 2^{1/2}$ ”, 3”. É apropriado para sondagens rasas e eficientes para profundidades entre 3,0 a 4,0 m.

b) Trado Mecânico Motorizado

Equipamento composto por motor à combustão, acoplado em uma base, com adaptação para encaixe de trado tipo concha $\varnothing 4$ ” a 6”, apropriado para sondagens em solos profundos, atingindo o topo da rocha ou até atingir o nível d’água.

Nas sondagens a trado devem-se anotar principalmente as mudanças de textura e da cor do solo, determinando assim o perfil deste. Todas as amostras coletadas devem ser devidamente identificadas, acondicionadas e preservadas, e também os equipamentos devem ser descontaminados, de acordo com a especificação de cada análise requerida.

c) Abertura de Trincheiras

Usada principalmente para descrições e coletas detalhadas de amostras, sendo definido antes da coleta, as dimensões e as profundidades adequa-

das. Uma das faces, a mais iluminada, deve ser preservada para exposição clara do perfil. Na trincheira são coletadas amostras em estado deformado, de forma ascendente, utilizando-se espátula, faca ou enxadinha.

d) Taludes ou Corte Recentes de Estrada ou Voçorocas

Tratam-se de situações aproveitadas para reconhecimento e descrição rápida dos horizontes no perfil, caracterizando o tipo de solo. Em cortes recentes, se pode coletar amostras em estado deformado ou indeformado, limpando cuidadosamente a camada de interesse.

e) Penetrômetro Multifunção – Liners de PVC

É um equipamento motorizado (Figura 1), dotado de esteiras e de sistema hidráulico, que é utilizado para a cravação de amostradores de 1,50 m, que revestem tubos tipo liner de PVC transparente (Figura 2), com diâmetros de 44 ou 52 mm. Este tipo de amostragem é o mais indicado para a caracterização ambiental de áreas contaminadas, pois os operadores não correm o risco de manuseá-las diretamente, assim como facilitam a sua conservação para envio aos laboratórios de análises químicas ou medir a concentração de compostos orgânicos voláteis (VOCs).

Esse sistema permite executar o tipo de amostragem contínua, ou seja, coleta-se todo o perfil desde a superfície. Executa-se também, o tipo de amostragem em profundidade específica, onde o amostrador é cravado com uma ponteira travada vedando sua entrada, desde a superfície até o topo do trecho a ser coletado. Nesse ponto, a ponteira é destravada liberando a entrada do amostrador, cravando-o no trecho especificado.

Este tipo de penetrômetro pode também ser utilizado para coleta de amostras indeformadas tipo Shelby, e sondagens geotécnicas (SPT, CPT), MIP e broca perfuradora para a abertura de poços de monitoramento do aquífero freático.

f) GeoHammer

Equipamento tipo GeoHammer (Figura 3), composto por marteleto fixado no sistema hidráulico e, montado em uma base de ferro ou aço, com pneus. Existe também o GeoHammer adaptado, que é montado com uma perfuratriz manual (Figura 4), com adaptação para acoplar-se às hastes dos amostradores.

Figura 1- Equipe de campo em trabalho de coleta de amostras de solo/resíduo com penetrômetro multifunção usando amostrador para tubo *liner*.

Fonte: dos autores



Figura 2 - Amostra de solo recuperada em amostrador interno tipo tubo *liner*.

Fonte: dos autores



Figura 3 - GeoHammer em sistema hidráulico

Fonte: dos autores



Figura 4 - GeoHammer portátil – adaptado

Fonte: dos autores



Ambos podem utilizar tubos *liners* de diâmetros iguais aos descritos anteriormente ou menores, com diâmetro de 1". O avanço da cravação nas sondagens dá-se por sistema de martetele. Executa os mesmos tipos de amostragens que o penetrômetro multifunção, com exceção de amostras indeformadas, porém em profundidades rasas, em áreas planas, e principalmente com declive acentuado, inclusive taludes, onde exista a deposição de resíduos. Funcionam com sistema elétrico alimentado por gerador ou rede elétrica.

Para os procedimentos descritos anteriormente, é importante que as amostragens sejam devidamente identificadas, e com emissão da cadeia de custódia, garantindo assim, o processo de rastreabilidade. Outro procedimento muito importante é o cuidado com o armazenamento das amostras, pois, de acordo com as especificações, algumas análises requerem amostras "in natura", e estas se necessário, devem ser preservadas em câmaras úmidas, até o momento do preparo, ou em câmaras refrigeradoras a 4°C, até o encaminhamento para análises químicas dentro do prazo previsto para cada composto, conforme previsto por CETESB (2004).

1.2. Solo em estado indeformado

Amostra de solo em estado indeformado refere-se à condição em que a estrutura original do solo mantém-se preservada (condição *in situ*). A melhor metodologia para a obtenção de uma amostra indeformada depende das condições locais da área e do solo, além de atender as especificações das análises laboratoriais. O ideal é que o solo não esteja excessivamente úmido ou excessivamente seco, condições essas que comprometem as amostragens.

Durante a investigação de áreas contaminadas, as amostras indeformadas podem ser obtidas em solos superficiais ou subsuperficiais, executando-se sondagens, aberturas de trincheiras ou poços de inspeção. A seguir são descritas as metodologias para a extração de amostras indeformadas:

a) Amostra Indeformada em Bloco

Bloco indeformado é a amostra de forma cúbica (30x30x30 cm ou 50x50x50 cm), que apresenta a estrutura do solo preservada. Deve-se ter muito cuidado durante a moldagem do bloco, devido aos materiais friáveis de fácil desagregação, pedregulhos, raízes ou pedaços de rocha. Depois de o bloco ser moldado e nivelado, orienta-se topo e base e se limpa as faces

superiores e laterais *in loco*, e a seguir ele é protegido envolvendo-o com várias voltas de gaze, ou entretelas e depois parafinado. A seguir, encaixa-se a proteção de madeira ou similar e por último talha-se cuidadosamente pouco abaixo da base do bloco, deslocando-o do talude ou trincheira de onde foi retirado (Figuras 5 e 6). Neste método faz-se necessário o fácil acesso à área, e condição de escavação em trincheira ou poço com pouca profundidade (2 m), devido à instabilidade de suas paredes. Maior profundidade seria necessária à instalação de ancoragem das paredes do poço, aumentando o custo da amostragem.

Figura 5 - Bloco sendo moldado em campo, com escavação nas laterais

Fonte: dos autores



Figura 6 - Bloco protegido com gaze e parafina

Fonte: dos autores



b) Trado para Amostra Indeformada

Equipamento em aço inox, composto por um suporte de cravação, cruzeta para giro e apoio, hastes e compartimento coletor onde se encaixam os anéis protetores e o cilindro em aço inox (100 cm³) para a coleta da amostra indeformada. Para amostragem em superfície ou em bancadas de trincheira, o local deve ser limpo e nivelado para o início da coleta. A cravação do amostrador é feita por golpes com marreta (Figuras 7 e 8).

Para amostragem profunda (1 a 2 m), a sondagem deve ser aberta até a profundidade de interesse com o trado tipo holandês ou caneco (diâmetro de 4”). Nessa cota a sondagem deve ser limpa e nivelada para o início da amostragem. A cravação do compartimento coletor dá-se batendo com a marreta no suporte de cravação (Figura 7), até o solo atingir o nível supe-

Figura 7 - Composição do trado pronto para amostragem

Fonte: dos autores



Figura 8 - Detalhe do amostrador cravado no solo e dos cilindros em aço inox

Fonte: dos autores



Figura 9 - Detalhe do amostrador tipo *Uhland* na profundidade de coleta de amostras indeformadas de solo em trincheira

Fonte: dos autores



rior do anel principal (Figura 8). Inserir a espátula na parte inferior do cilindro (Figura 9) cortando o solo, e a seguir retira-se ambos empurrando-os com o dedo pelo orifício atrás do compartimento coletor.

Com muito cuidado, retirar o cilindro ou o conjunto de anéis que contém a amostra do interior da camisa do amostrador, removendo o excesso de solo com auxílio de uma faca, porém, deixando sobras em ambas as faces dos cilindros e/ou conjunto de anéis. Embrulhar o cilindro com a amostra em filme de PVC transparente e depois em papel alumínio. Anotar a identificação da amostra na parte externa do papel e acondicionar as amostras de forma a preservar a integridade física destas. Parafinar as amostras caso estas não sejam ensaiadas em um período de até 10 dias. Limpar o equipamento para nova amostragem.

c) Amostrador Uhland

Equipamento composto por sistema de percussão (haste-guia e soquete de cravação), camisa do amostrador, anel protetor, cilindros e conjunto de anéis vazados que possibilitam a retirada de amostras em estado indeformado (preservando o máximo possível a estrutura do solo).

A trincheira deve ser aberta em área e profundidade pré-determinadas, de acordo com as investigações anteriores. Nesta área devem ser realizadas as descrições e separação dos horizontes do perfil, através de avaliação táctil-visual.

Para realização da amostragem, deve-se inserir na camisa do amostrador *Uhland* o cilindro ou os anéis, e a seguir o anel protetor e assentar o conjunto camisa do amostrador/cilindro, acoplando o soquete de cravação. A superfície do terreno deve ficar devidamente nivelada e isenta de partículas soltas. Iniciar a cravação do conjunto camisa do amostrador/cilindro por intermédio da queda livre do peso do cravador, por todo o curso da haste-guia, tomando-se o cuidado de manter o conjunto na posição vertical (Figura 9). Durante a cravação do conjunto camisa do amostrador/cilindro, o nível do solo interno do conjunto tem de manter-se ao mesmo nível do solo circunvizinho e a cravação do amostrador deve ser contínua até o nível demarcado na parte externa da camisa.

Retirar a camisa cravada no solo escavando o terreno circunvizinho com uma faca. Cortar o solo por baixo da camisa a uma profundidade de no mínimo 3 cm abaixo de sua borda inferior, apoiando esta com uma espá-

tula larga, tendo-se o cuidado de não danificar a amostra, pois ela pode escorregar pela parte inferior da camisa (caso de solos arenosos). Novamente, com a devida atenção, retirar o cilindro ou o conjunto de anéis que contém a amostra do interior da camisa do amostrador, removendo o excesso de solo com auxílio de uma faca, porém, deixando sobras em ambas as faces dos cilindros e/ou conjunto de anéis. Embrulhar o cilindro com a amostra em filme de PVC transparente e depois papel alumínio e anotar a identificação da amostra na parte externa do papel. Acondicionar as amostras de forma a preservar a integridade física destas. Parafinar as amostras caso estas não sejam ensaiadas em um período de até 10 dias. Limpar o equipamento para nova amostragem.

d) Amostrador tipo Shelby

Amostrador ou camisa tipo Shelby é um tubo metálico com diâmetro de 3” ou 4”, de preferência em aço-inox, de parede fina, usado na coleta de amostras indeformadas, sendo mais efetivo em solos argilosos e moles. O equipamento mais recomendado para cravação da camisa Shelby em profundidades de até 15 m é o penetrômetro multifunção, ou outro que utilize sistema hidráulico.

Utilizando este sistema, uma haste com ponteira cônica com diâmetro superior a 3”, acoplada as hastes de perfuração é cravada até a profundidade de interesse de coleta e em seguida esta composição é retirada. O amostrador Shelby é acoplado na composição das hastes e é introduzido no furo até seu final. Usando-se sistema hidráulico, a camisa é cravada na camada do solo a ser amostrado, e a seguir retirado do furo. O amostrador Shelby, com amostra ainda no interior, é adequadamente embalada preservando a integridade da amostra, enviada para o laboratório, onde se procede a extração da amostra e posterior moldagem dos corpos de prova (Figuras 10, 11 e 12).

Figura 10 - Extrator de amostra sacando corpo de prova do amostrador Shelby

Fonte: dos autores



Figura 11 - Topo do corpo de prova saindo do amostrador Shelby

Fonte: dos autores



Figura 12 - Corte do corpo de prova com fio de aço

Fonte: dos autores



1.3. Água superficial e sedimentos

A coleta de sedimentos e água superficial de rios e córregos que fazem parte do entorno de uma determinada área contaminada ou são considerados receptores da descarga de poluentes possui grande importância dentro da investigação ambiental em escala regional ou mesmo local. Os sedimentos representam a carga e descarga sólida em suspensão de uma bacia hidrográfica, enquanto as águas superficiais “fecham” as plumas de contaminação, pois estas são consideradas receptores finais à jusante do fluxo subterrâneo da área.

A CETESB (2011) detalha os diferentes tipos de dispositivos que podem ser empregados na amostragem de água superficial e sedimentos, conforme resumido na Tabela 1.

Para obter qualidade nos resultados, o ponto de coleta de sedimentos e

Tabela 1 - Dispositivos recomendados pela CETESB (2011) para amostragem de água superficial e sedimentos

Fonte: dos autores

Amostra	Dispositivo	Quando aplicado
ÁGUA SUPERFICIAL	Balde de Aço Inox em aço inox AISI 316L polido	Amostragem na superfície de corpos d'água em geral
	Coletor com Braço Retrátil em plástico inerte, acrílico ou aço	Saídas de efluentes, em locais de coleta de difícil acesso por meio de outros equipamentos
	Garrafas de van Dorn e de Niskin - tubo cilíndrico de PVC rígido, acrílico ou de aço inox AISI 316L polido	Coleta em superfície e em diferentes profundidades. Não são indicados para ensaios que requerem grandes volumes de amostra.
	Armadilha de Schindler-Patalas (Trampa) em acrílico transparente e formato de cubo ou paralelepípedo, com rede de náilon com diâmetro conhecido	Em estudos qualitativos e quantitativos da comunidade planctônica.
	Bomba de Água com mangueira	Para grandes volumes de água e em diferentes profundidades e para a coleta de organismos zooplanctônicos
	Redes de Plâncton com copo	Para a retenção dos organismos planctônicos em estudo e para diminuir o acúmulo de água no interior do copo

(continua na página seguinte)

Tabela 1 - Dispositivos recomendados pela CETESB (2011) para amostragem de água superficial e sedimentos (continuação)

Fonte: dos autores

Amostra	Dispositivo	Quando aplicado
SEDIMENTOS	Pegador de Ekman-Birge	Utilizado em reservatórios ou locais com correnteza leve para avaliação da contaminação de sedimentos finos
	Pegador Petersen e van Veen em aço inoxidável AISI 316L com embarcação e guincho	Para amostragem de fundos de areia, cascalho e argila, são capazes de escavar (“morder”) substratos grossos devido ao seu peso elevado e sistema de alavanca
	Pegador Ponar pequeno (0,023 m ²) com placas laterais e tela no topo da caçamba, que previnem a perda de material no fechamento	Para a coleta qualitativa e quantitativa dos bentos em substrato grosso e reduz a formação de ondas de choque
	Amostrador em Tubo ou Testemunhador em aço inoxidável AISI 316L polido com tubo coletor interno de plástico resistente e inerte (ex.: acrílico, politetrafluoretileno – teflon, cloreto de polivinil - PVC e polietileno de alta densidade) com embarcação e guincho	Para a coleta de sedimentos finos em água doce, estuários e mares, em baixas e altas profundidades
	Draga Retangular com embarcação e guincho	Para amostragem por arrasto, geralmente no ambiente marinho de organismos de maior porte, como crustáceos, equinodermos e macroalgas
	Delimitadores - armação de área definida, na qual pode estar acoplada uma rede	em estudos qualitativos ou semiquantitativos de locais rasos de diversos ambientes (de 30cm a 70cm de profundidade, em água doce, estuário e marinho), costões rochosos e manguezais
	Rede Manual com abertura de forma triangular, retangular ou semicircular com abertura de malha de 0,25mm a 0,90mm	Servem à coleta qualitativa ou semiquantitativa da macrofauna bentônica em ambientes rasos, de até 70 cm de profundidade, e da fauna associada a bancos de macrófitas em água doce

água deve considerar, além do objeto do estudo, os tipos de ambientes, os locais de lançamento da carga de poluentes e os padrões de vazão, velocidade e sentido da corrente. A coleta deve ser realizada na área de deposição de sedimentos mais finos: nas margens deposicionais de rios e, no caso de lagos, estuários e reservatórios, nas regiões mais profundas. A área de deposição de sedimentos finos é normalmente onde se acumulam e são retidos os contaminantes. Deve-se atentar que as características físicas, geológicas e hidrológicas, entre os pontos a serem comparados, sejam compatíveis às análises como granulometria, teor de matéria orgânica e umidade do sedimento, tipo e grau de preservação da cobertura vegetal da margem (CETESB, 2011).

1.4. Água subterrânea

O monitoramento das águas subterrâneas é realizado com a finalidade de identificar a possível existência de contaminação e a evolução desta com o tempo. A qualidade na construção e no desenvolvimento do poço de monitoramento é de grande importância, sendo necessário seu projeto, profundidade no aquífero, e previsão dos materiais a serem empregados, que exercem marcante influência na amostragem.

Para a instalação dos poços de monitoramento é necessário se ter informações dos compostos prováveis presentes na área, para se definir a profundidade na qual será instalado o filtro. Ou seja, compostos DNAPL (*Dense non-aqueous phase liquid*), insolúveis e mais densos do que a água, tendem a acumular-se no fundo do aquífero ou sobre lentes de argila, sendo que, neste caso, o filtro deve atingir o fundo do aquífero. Quando existem compostos LNAPL (*Light non-aqueous phase liquid*), insolúveis e menos densos do que a água, forma fase livre sobre o aquífero, principalmente na franja capilar, sendo necessário, neste caso, que o filtro seja instalado na franja capilar.

A determinação do procedimento de coleta a ser adotado envolve a definição do procedimento de purga (Figura 13), para que a amostra de água subterrânea a ser coletada seja representativa do meio amostrado.

Para realização de coleta de água subterrânea poderão ser utilizados, bomba de baixa vazão (Figura 14) e/ou *bailer* (Figura 15). A amostragem com bomba de baixa vazão, por provocar pouca agitação no aquífero, levantando pouco sedimento durante a purga, é mais indicada do que a amostragem com *bailer*. Além disso, a coleta com a bomba permite a realização, através de uma sonda multiparâmetros, do monitoramento de pH; Condutividade Elétrica (CE); po-

Figura 13 - Purga do poço utilizando bomba de baixa vazão

Fonte: dos autores

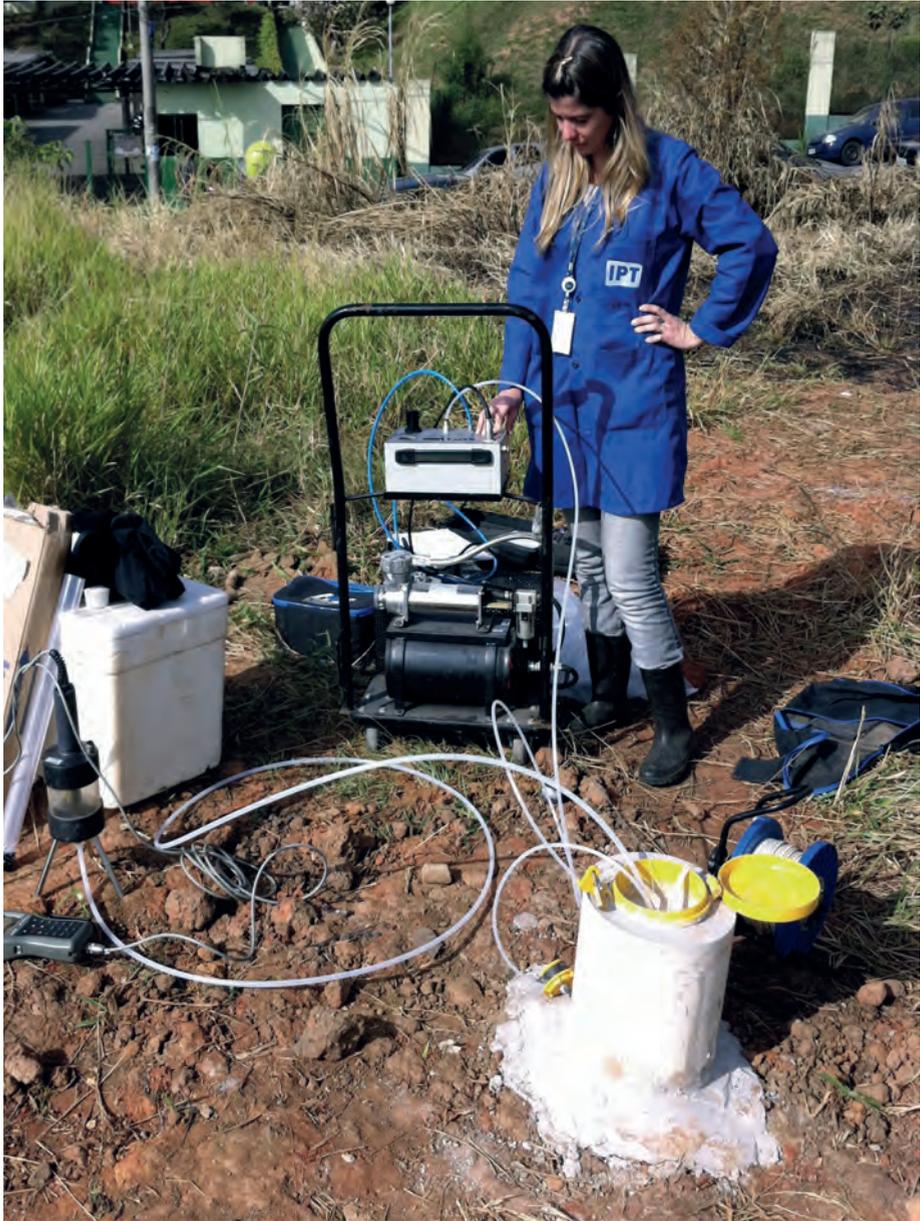


Figura 14 - Amostragem com bomba de baixa vazão

Fonte: dos autores



Figura 15 - Amostragem com bailer

Fonte: dos autores



tencial hidrogeniônico (Eh ou ORP), Oxigênio Dissolvido (OD), Sólidos Totais Dissolvidos (STD) temperatura (T°C), turbidez (com turbidímetro) e rebaixamento do nível d'água (NA) com medidor elétrico, os quais devem-se estabilizar antes do início da coleta. A coleta com a bomba só é iniciada quando os parâmetros monitorados se estabilizarem, sendo as variações permitidas apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros monitorados durante a realização da coleta com bomba de baixa vazão

Fonte: dos autores

Hora	OD (mg/L)	pH	Temp (°C)	CE (mS/cm)	ORP (mV)
Crítérios de estabilização	+/-10% ou +/- 0,2mg/L	+/-0,2 unid	+/0,5°C	+/0,5%	+/-20

O *Bailer* descartável de polietileno é o mais popularmente utilizado em todo mundo e também o mais comentado na literatura internacional. Sua principal vantagem está condicionada ao baixo custo e ao fato de ser descartável.

Os procedimentos de coleta seguem a norma ABNT-NBR 15847/10 – Amostragem de Água Subterrânea em Poços de Monitoramento – Métodos de Purga e Norma CETESB 6410/88 - Amostragem e Monitoramento das Águas

Figura 16 - Descontaminação dos equipamentos de coleta

Fonte: dos autores



Subterrâneas (ABNT, 2010a; CETESB, 1988).

Entre uma amostragem e outra com materiais não descartáveis, tanto na coleta de amostras de águas subterrâneas, quanto na coleta de amostras de águas superficiais, deve ser realizado um procedimento de descontaminação (Figura 16), evitando contaminação cruzada. O processo de descontaminação segue as seguintes etapas (CETESB, 2005):

- lavagem do amostrador com água potável, utilizando detergente alcalino para laboratório, isento de fosfato;
- enxague cuidadoso do amostrador com água potável;
- enxague cuidadoso do amostrador com água deionizada;

- d) enxague do amostrador com uma solução de ácido clorídrico 5%;
- e) enxague novamente com água deionizada;
- f) enxague do amostrador com acetona grau-pesticida (ou metanol);
- g) enxague do amostrador com hexano grau-pesticida; e
- h) colocação do equipamento em recipiente limpo, deixando-o secar ao ar e embalar.

1.5. Ar

Os poluentes, quando presentes no solo, podem ser encontrados em quatro fases distintas: a fase retida, quando adsorvidos às partículas sólidas; a fase vapor, quando presente no ar; a fase dissolvida, quando presente na água dos poros e a fase livre, quando se encontram separados e imiscíveis quando em contato com a água ou o ar dos poros.

O estudo de gases presentes no solo é capaz de fornecer informações importantes sobre o comportamento em subsuperfície dos poluentes e subsidiar futuras decisões dentro de um plano de investigação de áreas contaminadas. Possibilita também o monitoramento de uma área alvo através de um método pouco invasivo, que exige pequenas mobilizações de equipe e de custo relativamente baixo (ASTM, 2006).

O monitoramento de gases presentes na zona vadosa permite a caracterização da atmosfera do solo, sendo um indicador indireto dos processos que estão ocorrendo na zona de amostragem. Essa técnica permite a verificação da presença, composição e origem de contaminantes na zona vadosa, podendo ser usada como uma forma de rastrear e delimitar a presença de potenciais contaminantes presentes no solo e em águas subterrâneas.

Uma das limitações desse monitoramento é que ele não pode ser utilizado como única fonte de informações para subsidiar a base de informações de uma investigação geoambiental. Desta forma, ele deve ser usado como apoio e ser complementado com outras técnicas de forma a corroborar com os demais dados obtidos.

Outro limitante, é que o monitoramento de gases do solo não fornece informações quantitativas que permitam sua repetitividade ao longo do tempo. Essa característica é gerada principalmente devido à natureza dinâmica do equilíbrio de fases na zona vadosa, visto que existe uma grande variabilidade geológica na formação do solo em subsuperfície, e muitas vezes, há inconsistências durante a prática de amostragem, tendo em vista a variabilidade de equipamentos

disponíveis, execução dos procedimentos de amostragem, garantia de qualidade e protocolo de controle de qualidade, não sendo possível fornecer o rigor requerido para garantir a repetição das leituras (ASTM, 2006).

Durante a execução da amostragem de gases no solo devem ser levadas em consideração as variáveis, como locais específicos e/ou poluentes específicos, que podem ser incompatíveis com a técnica utilizada, tornando-a ineficiente.

1.5.1. Qualidade

Garantias de Qualidade (GQ) e os Procedimentos de Controle (PC) de qualidade são essenciais para o estabelecimento de apoio a qualquer interpretação de dados de medição. Os dados de monitoramento de gases do solo requerem um protocolo completo de GQ/PC para confirmar que os dados que foram gerados irão satisfazer os objetivos de qualidade para a pesquisa. Esta exigência é bem conhecida, porém poucos investigadores definem os rigores do protocolo de execução para a obtenção de seus dados (ASTM, 2006). Conclusões e interpretações realizadas com base em dados de qualidade desconhecida tornam fracos os resultados, cabendo à contestação e a impossibilidade obtenção das metas traçadas.

1.5.2. Seleção da metodologia

A seleção de um método de amostragem de gás do solo envolve a consideração de três questões principais, o tipo de sistema de amostragem, a metodologia de aplicação desse sistema de amostragem e o rigor dos protocolos de execução em campo.

O investigador deve possuir uma base primária de informações que permita um direcionamento dos estudos, sendo a partir dessas a escolha da técnica mais apropriada para a aplicação. O sucesso na escolha de um dispositivo de amostragem adequado ou um sistema de amostragem é dependente do nível de compreensão dos processos da zona vadosa, propriedades dos poluentes e contaminantes envolvidos e da aplicabilidade do método no caso em estudo.

1.5.3. Sistemas de amostragem

A amostragem de gases pode ser dividida de acordo com seu princípio de aplicação. Pode ser realizada através da remoção de ar do solo ou por sorção, de forma ativa ou passiva, ou através da amostragem de água e/ou solo para posterior coleta dos gases contidos nestas matrizes.

Métodos ativos são aqueles em que se obtém uma amostra de gás do solo através do posicionamento de um dispositivo de amostragem em subsuperfície,

permitindo que o ar do solo passe através do dispositivo, permitindo a coleta da amostra no horizonte desejado. Os métodos passivos são aqueles em que se obtém uma amostra de gás do solo, colocando um dispositivo de coleta no solo ou na superfície do solo, e permitindo que a atmosfera entre em equilíbrio com o dispositivo e que o poluente fique retido no mesmo.

Uma forma de escolha do sistema de amostragem é baseada na Lei de Henry, usada para descrever a tendência para partição entre água e vapor. Dividindo-se a concentração de equilíbrio do composto no ar pela sua concentração na água se obtém a constante. Quanto maior o valor, maior a tendência do composto ficar na fase gasosa. Valores superiores a 0,1, em altas pressões, já são suficientes para detecção de gases por amostragem ativa. Como regra geral, compostos com pressão de vapor maior que 0,5 mmHg podem ser detectados pelas técnicas ativas de monitoramento. A seguir, são apresentados resumidamente os principais métodos de amostragem de gases do solo:

a) *Whole-air* (coleta de amostra total)

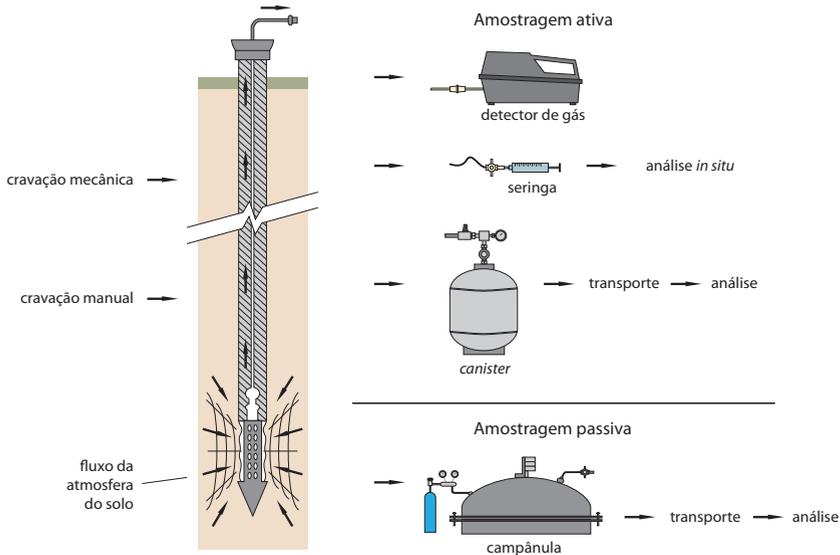
Este é um método de amostragem ativa, quando envolve o movimento forçado do ar do solo através de uma haste de cravação, ou passiva, quando o ar se desloca por diferença de potencial, de forma a manter o ambiente em equilíbrio.

Durante a amostragem ativa, a haste é cravada até a profundidade de interesse, sendo os gases succionados através da haste. As leituras podem ser realizadas através de um equipamento analítico, ligado diretamente ao sistema ou feita amostragem através de uma seringa, para a realização de leituras em sistemas móveis de análise, obtendo-se os parâmetros *in situ*, ou sendo esta transportada para o laboratório de análise através de recipientes específicos (ex. *canister*). Sua aplicação é bem versátil, de baixo custo de execução e com um bom rendimento, permitindo a cravação da haste manualmente ou com o auxílio de equipamentos de sondagem (cravação contínua). É uma boa alternativa durante o reconhecimento da área e para o rastreamento de contaminantes. A Figura 17 apresenta um desenho esquemático do sistema.

Durante a amostragem passiva, o processo de cravação se mantém, mas não é realizada a sucção dos gases. Em superfície, é instalada uma campânula, que propicia a concentração dos gases e vapores, sendo as amostragens realizadas diretamente na campânula. A utilização da amostragem passiva é realizada em casos específicos, como por exemplo, monitorar emissões de contaminantes a partir do solo ou da água, de forma a avaliar o risco de emissões (ASTM, 2006).

Figura 17 - Aplicação dos diferentes sistemas de amostragem de gases no solo

Fonte: dos autores



O método *Whole-air* é comumente usado, pois permite a amostragem/mensuração em uma profundidade específica, propiciando o estudo em diferentes profundidades. Para a aplicação desta metodologia é necessário que a concentração dos gases presentes na zona vadosa esteja em níveis que permitam a sua caracterização.

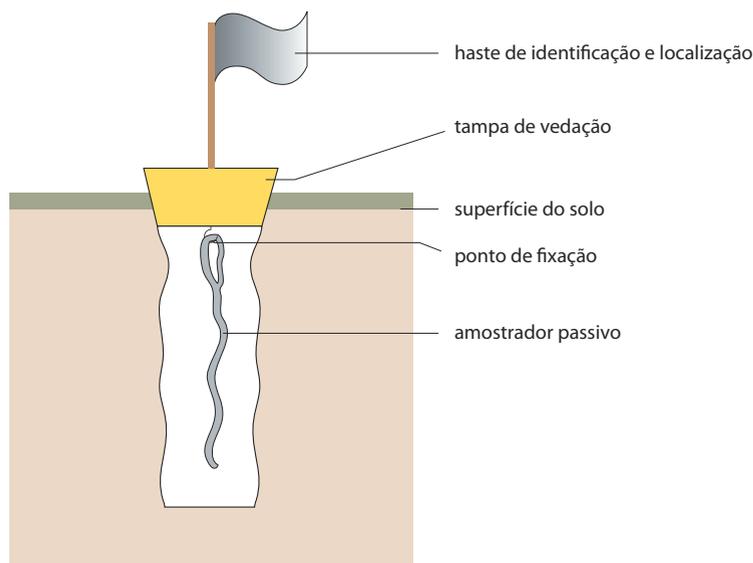
Uma falha comum de aplicação que ocorre durante a cravação e mensuração/amostragem é a entrada de ar da atmosfera para o sistema, fazendo com que o ar do ambiente seja succionado juntamente com os gases da zona vadosa. Esse efeito de “curto-circuito” causa a diluição da concentração dos gases de interesse, levando a invalidação das leituras, sendo necessária a repetição do procedimento.

b) Método de Sorção

Esse método segue os mesmos procedimentos do *Whole-air*, sendo também um sistema ativo de amostragem. Ele é aplicado quando as concentrações não são suficientes para a caracterização dos gases pelos métodos analíticos aplicados no *Whole-air*. Neste sistema, é adicionado um material capaz de adsorver os gases (ex. carvão ativado). O princípio de funcionamento é de uma armadilha, aprisionando os gases no coletor, propiciando assim, o aumento da concentração

Figura 18 - Método de amostragem passiva de gases do solo através de sorção

Fonte: dos autores



destes, permitindo sua posterior análise (ASTM, 2006).

O método de sorção também pode ser aplicado através de amostragem passiva, onde é realizada a perfuração, não superiores a 1,5 m, e o dispositivo de monitoramento é colocado dentro de um recipiente e instalado dentro dessa perfuração. O furo é lacrado, ficando o sistema de monitoramento no local de amostragem de dois a dez dias e, após este período, é realizada a sua coleta e análise (Figura 18).

No mercado são encontrados diversos tipos de dispositivos de adsorção prontos para uso, mas estes também podem ser especialmente preparados para um alvo específico. Estes dispositivos são concebidos para concentrar os componentes de interesse e remover alguns dos componentes do gás de solo que possam interferir na análise de uma amostra. Indicadores colorimétricos podem ser adicionados ao sistema de coleta, identificando assim a presença de contaminantes, facilitando a identificação das armadilhas prontas para coleta.

c) Analisadores portáteis

Os analisadores de gases portáteis, antes usados para monitoramento industrial, foram inseridos nas investigações geoambientais, trazendo uma série de benefícios. Dentre eles, destacam-se os de leitura imediata das concentrações en-

contradas, facilidade de transporte e deslocamento dentro da área de estudo, a rapidez entre as leituras, a facilidade de manuseio e a eliminação da necessidade da coleta, acondicionamento e transporte de amostras (ASTM, 2006).

No mercado existem diversos tipos de equipamentos, sendo que os mais comuns são os sistemas de detecção por ionização de chama (FID), o detector de fotoionização (PID), o detector de infravermelhos (IR), o detector de oxidação catalítica (DOC) e o cromatógrafo gasoso de chama (CG).

O FID realiza a ionização de chama para gerar corrente elétrica quando os gases que contêm carbono são oxidados. O FID é sensível aos hidrocarbonetos, além de possuir uma ampla resposta para diversos de gases orgânicos. O FID não responde a gases inorgânicos e vapor de água, componentes comuns nos gases do solo, além de não serem seletivos para compostos halogenados. Eles exigem o fornecimento de gás combustível, que requer práticas de segurança cuidadosas no manuseio e ignição da chama (ASTM, 2006).

O PID utiliza o sistema de radiação ultravioleta para ionizar moléculas contaminantes, onde a corrente elétrica gerada é proporcional à concentração de contaminantes no detector. O PID é extremamente sensível aos hidrocarbonetos aromáticos, mas menos sensível aos hidrocarbonetos alifáticos. A capacidade de detecção está diretamente ligada ao potencial de ionização da lâmpada instalada no equipamento, podendo ser ajustada a seletividade de acordo com a seleção de diferentes lâmpadas. Devido à limitações técnicas, não existem no mercado lâmpadas capazes de realizar a ionização do metano (Tabela 3), o que limita o PID para detecção de outros compostos de metano. Outro detalhe, é que o sistema PID pode ser afetado pela condensação de vapor de água na lâmpada, efeito este, causado pelo vapor de água gerado pela umidade dos solos.

O DOC trabalha com a diferença de resistividade entre dois eletrodos, sendo um de referência e um ativo. Conforme o composto orgânico volátil (VOC) é oxidado na câmara de combustão, a temperatura do eletrodo ativo varia, variando assim a resistividade. A diferença entre a resistividade dos sensores é convertido em concentração de gás. Os DOC permitem leituras com e sem o gás metano (CH_4), pois o sistema permite elevar a temperatura dos eletrodos de platina a uma temperatura que não oxida o gás metano, fazendo com que o mesmo não interfira na leitura dos VOCs. Este sistema não permite a detecção de compostos com mais de oito carbonos (ex. óleo diesel) e compostos clorados, (ex. etanos clorados), sendo um limitante para os estudos que possuem estas

Tabela 3 - Propriedades químicas básicas de gases e VOCs alvos em investigações ambientais

Fonte: Adaptado de Geoprobe Systems (2006); Sander (1999)

Nome Químico	Fórmula Molecular	Peso molecular	Densidade (g.cm ⁻³)	Constante de Henry (atm.m ³ /mol)	Pressão de Vapor (mmHg/20°C)	Potencial de Ionização (eV)
Aromáticos e Alifáticos						
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	0,877	2,15E-01	75	9,24
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	92,1	0,87	2,62E-01	20 (18,3°C)	8,82
Etil Benzeno	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	106,2	0,87	0,322 (8,5E-3)	10 (26,1°C)	8,76
Xilenos (o/m/p)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106,2	0,88 a 0,86	3,04E-01	07/09/09	8,44 a 5,86
(n-)Octano	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	114,2	0,7	5,5 (E-4)	10	9,82
Éter metil t-butílico (MTBE)	C ₅ H ₁₂ O	88,15	0,74	0,018 (5,5E-4)	245	10
VOCs clorados						
Cloreto de vinila	CH ₂ CHCl ₂ (Cloroeteno)	62,5	0,911	1,10E-02	>760	9,99
1,1-Dicloroetano (1,1-DCA)	CHCl ₂ CH ₃	99	1,18	1,80E-01	230 (25°C)	11,06
1,2-Dicloroetileno	(CH ₂) ₂ Cl ₂ (1,2-DCE)	97	1,27 (25°C)	3,00E-02	180 a 264	9,65
1,1,2-Tricloroetano	CHCl ₂ CH ₂ Cl (TCA)	133,4	1,44	1,2	19	11
Tricloroetileno	ClCH=CCl ₂ (TCE)	131,4	1,46	8,90E-02	58	9,45
Tetracloroetileno	Cl ₂ C=CCl ₂ (Percloroetileno)	165,8	1,62	3,60E-02	14	9,35
Tetracloroeto de carbono	CCl ₄	153,8	1,59	3,30E-03	91	11,47
Gases de aterros sanitários						
Metano	CH ₄	16,04	0,4228 ¹⁶²	1,30E-03	---	12,98
Dióxido de Carbono	CO ₂	44	1,98E-03	3,40E-02	>760	13,77

g/cm³ = gramas por centímetro cúbico; atm.m³/mol = atmosfera metro cúbico por mol; °C = grau Celsius; mm Hg = milímetros de mercúrio; eV = elétron volt

fontes de compostos (NEGRÃO, 2011).

O CG é o sistema mais versátil e preciso, porém, o mais oneroso. A técnica permite a separação de compostos em uma coluna cromatográfica, onde são identificadas e quantificadas as concentrações dos compostos com base na comparação com um padrão conhecido. As respostas, ou picos, são registradas como uma função do tempo, sendo a identificação dos compostos baseada na comparação entre o tempo de respostas de um composto padrão conhecido e o composto desconhecido. Os sistemas mais avançados de investigação contam com laboratórios móveis, equipados com cromatógrafo, o que permite, além de uma maior acurácia, a identificação *in situ* dos contaminantes e possíveis alvos de interesse.

2. ENSAIOS PARA INVESTIGAÇÃO GEOAMBIENTAL

A seguir, são apresentados os ensaios que possuem tendência de serem cada vez mais executados no Brasil durante as etapas de investigação confirmatória, detalhada e para implantação de planos de intervenção, divididos entre determinações de campo e laboratório. Os ensaios de campo permitem avaliar as condições naturais *in situ* dos solos, enquanto os ensaios de laboratório fornecem maiores detalhes do subsolo, mas em menor escala, procurando representar as condições de campo com base em amostras de solo, água e gás. Lembra-se que a ordem com que estes ensaios são apresentados aqui, seria aquela ideal a ser seguida durante as investigações, uma vez que cada um desses possui uma finalidade diferente, a depender do estágio da investigação. Contudo, sabe-se que muitas investigações foram iniciadas no passado, usando tecnologias, diretrizes e normas mais antigas, assim como varia de acordo com os métodos que o próprio investigador está mais acostumado a utilizar ou confia mais. Independente desses fatores, a ideia nunca é o da substituição de um ensaio pelo outro, mas sim da integração das informações que cada um deles pode fornecer a fim de se construir um modelo conceitual da área o mais detalhado possível, com todas as informações obtidas até aquele momento.

2.1. Ensaio de campo

2.1.1. Geofísica de superfície

Segundo Greenhouse, Gudjurgis e Slaine et al. (1995), geofísica é a aplicação dos princípios físicos no estudo da Terra. Sua tarefa fundamental é detectar um alvo em subsuperfície, o que dependerá do contraste entre as propriedades físicas do alvo e do meio em que ele está. Desse modo, os resultados obtidos

a partir da geofísica proporcionam a distribuição no tempo ou no espaço de algumas propriedades físicas do meio em estudo, como a condutividade ou resistividade elétrica, a permissividade e a constante dielétrica, a susceptibilidade magnética, densidade, velocidades sísmicas, entre outras.

Os ensaios geofísicos englobam uma série de métodos aéreos, superficiais e dentro de furos visando à investigação do subsolo. Eles podem ser empregados nos mais diversos ambientes, como rios, solos, resíduos e até corpos d'água congelados. Benson e Yuhur (1995) comentam que o método a ser utilizado deve ser cuidadosamente selecionado, de acordo com as condições específicas do local e dos objetivos a serem alcançados pela investigação.

Entre todos os métodos geofísicos existentes, os superficiais são os mais aplicados e difundidos em todo o Mundo, incluindo o Brasil. Uma das principais vantagens da aplicação dos métodos geofísicos de superfície em relação aos métodos tradicionais de investigação de subsuperfície como, por exemplo, as sondagens e a perfuração de poços, é a rapidez na avaliação de grandes áreas com menor custo (CETESB, 2004). Além disso, são fáceis de operar e relativamente rápidos.

Aquino (1999) define os métodos geofísicos como técnicas indiretas de investigação do subsolo a partir da aquisição em superfície de dados instrumentais, caracterizando-se, portanto, como métodos não invasivos ou não destrutivos.

Segundo Elis (2003a), a utilização da geofísica na caracterização de uma área afetada por substâncias poluentes consiste na obtenção de informações a respeito da detecção e mapeamento da extensão da área afetada, profundidade da zona saturada, direção do fluxo subterrâneo e profundidade do substrato rochoso inalterado. Em alguns casos, informações mais específicas podem ser importantes, como velocidade de fluxo, presença de fraturas e fluxo na zona saturada, avaliação de interação entre os poluentes e o meio físico, detecção de tipos específicos de materiais em áreas de disposição de resíduos, definição da espessura e estrutura de depósitos de resíduos.

A realização dos levantamentos geofísicos pode ser efetuada nas diferentes etapas de atividades estabelecidas para o gerenciamento de áreas contaminadas (CETESB, 2004):

- Na etapa de investigação confirmatória, os métodos geofísicos são utilizados para localizar os pontos de amostragem e de sondagens mais adequados, através da determinação de anomalias que representam os locais com maiores concentrações de contaminantes;
- Quando da investigação detalhada e para remediação, os métodos geo-

físicos podem ser empregados para o mapeamento e monitoramento da propagação da contaminação;

- Na fase de remediação de áreas contaminadas, estes métodos podem ser aplicados na avaliação da eficiência dos trabalhos de recuperação pela confirmação das reduções das concentrações dos contaminantes.

Existe uma variedade de métodos geofísicos de superfície que podem ser utilizados em estudos geoambientais. Entre eles, destacam-se: o Geo-radar (GPR), os Eletromagnéticos (Indutivo-EM e Domínio do Tempo-TDEM), a Eletroresistividade (ER), a Magnetometria, os Sísmicos (reflexão e refração), o Potencial Espontâneo (SP) e a Polarização Induzida (IP).

Para a avaliação geológica e hidrogeológica, praticamente todos os métodos mencionados acima podem ser aplicados com eficiência, cada um com uma particularidade, dependendo dos objetivos a serem alcançados pela investigação e das características do próprio meio (profundidade, saturação, fraturas, tipo de solo, entre outros). Para detecção e mapeamento de cavas, tanques, limites de aterros sanitários e resíduos e condutos enterrados, os métodos eletromagnéticos, o geo-radar e a magnetometria podem ser aplicados com grande eficiência, conforme explicam Benson e Yuhur (1995). Já para detecção e mapeamento de plumas de contaminação e vazamentos em *liners*, os autores destacam os métodos elétricos, como a eletroresistividade, potencial espontâneo e polarização induzida para detecção de plumas inorgânicas.

A aplicação de dois ou mais métodos geofísicos distintos aumenta a precisão das interpretações, sendo que a natureza dos contaminantes e a geologia local são os fatores decisivos na seleção dos métodos geofísicos a serem utilizados (AQUINO, 1999). É importante salientar que os ensaios de geofísica de superfície têm permitido a detecção e a determinação do formato e da extensão da pluma de contaminação, sendo fundamentais na locação dos ensaios diretos, possibilitando assim reduzir o número desses ensaios, que permitirão um estudo mais detalhado da pluma e do solo ao qual ela está inserida, conforme já demonstrado em diversas pesquisas, como aquelas realizadas por Elis (1999; 2003b), Gandolfo, Mondelli e Blanco (2012) e Ustra (2013).

Para maiores detalhes sobre os métodos geofísicos, recomenda-se consultar Telford et al. (1990); Greenhouse, Gudjurgis e Slaine (1995); Vogelsang (1995); Reynolds (1997) e Elis (2003a).

2.1.2. Sondagens CPTu (*Cone Penetration Test*) ou de Piezocone

De origem da Geotecnia, são menos correntes que os ensaios SPT no Brasil, pois exigem equipe técnica especializada para sua realização e interpretação. Permitem a obtenção de um perfil estratigráfico mais detalhado, assim como parâmetros geotécnicos de maneira indireta. O equipamento de perfuração hidráulico geralmente utilizado é o mesmo que permite a coleta através de *liners* de PVC de amostras deformadas, conforme já apresentado, o que facilita a sua utilização na investigação de áreas contaminadas ou sob remediação.

O piezocone, como é conhecida a sondagem CPT com medida da poropressão (u), é um ensaio de penetração quasiestática *in situ*, que permite identificar e avaliar o perfil e os parâmetros geotécnicos do solo (LUNNE et al., 1997). Nos Estados Unidos, o procedimento está normalizado de acordo com a ASTM D3441 (1986), tanto para o ensaio com medida de poropressões (CPTu), como para o ensaio sem essa medida (CPT).

Nesse ensaio, uma ponteira em forma cônica, que é conectada à extremidade de um conjunto de hastes, é introduzida no solo a uma velocidade constante igual a 2 cm/s (aproximadamente igual a 1 m/min). O cone tem um vértice de 60° e um diâmetro típico de 35,68 mm (que corresponde a uma área de 10 cm²). O diâmetro das hastes é igual ou menor do que o diâmetro do cone. Durante o ensaio, a resistência à penetração da ponta do cone é medida constantemente. Também é medida a resistência à penetração de uma luva de atrito que é alojada logo atrás do cone (Figura 19) (GIACHETI, 2001).

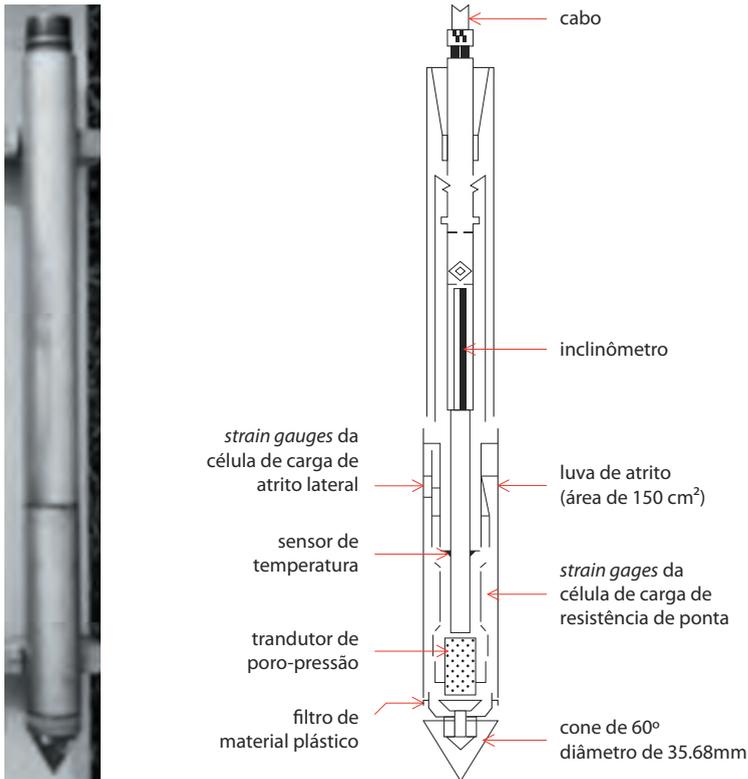
Os cones elétricos possuem células de carga que registram a resistência de ponta (q_c) e o atrito lateral (f_s). Valores da poropressão (u) atrás do cone durante a penetração são determinados através de um transdutor de pressão. Alguns piezocones possuem múltiplos transdutores de pressão, permitindo determinar também a poropressão na ponta (u_1), atrás da ponta (u_2) e atrás da luva de atrito (u_3).

Uma das principais aplicações do piezocone é para a identificação do perfil geotécnico a partir do emprego de cartas de classificação. A experiência tem demonstrado que tipicamente a resistência de ponta (q_c) é alta em areias e baixa em argilas e o atrito lateral (f_s) é baixo em areias e alto em argilas (GIACHETI, 2001).

Douglas e Olsen (1981) foram os pioneiros a propor uma carta de classificação de solos a partir da resistência de ponta (q_c) e razão de atrito (R_f) obtidos com cones elétricos. Uma das cartas de classificação mais utilizadas é a proposta por Robertson et al. (1986), apresentada na Figura 20. Esta carta utiliza a resis-

Figura 19 - Piezocone com inclinômetro, sensor de temperatura e acelerômetro

Fonte: modificado de Davies e Campanella (1995a).



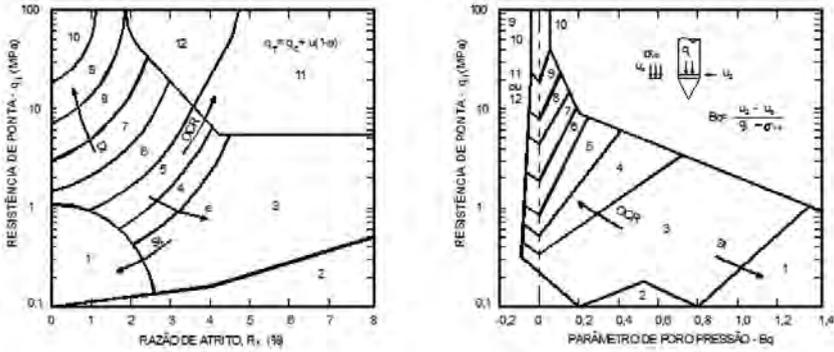
tência de ponta (q_T) e a razão de atrito corrigidas ($R_f = q_T / f_s \times 100$) em função da diferença de área provocada pela presença do filtro poroso (Figura 19). A carta mostra, além da classificação dos solos, a tendência de variação da densidade relativa (D_r), do histórico de tensões (OCR), da sensibilidade (St) e do índice de vazios (e). O piezocone permite ainda que se classifique o solo utilizando a informação das poropressões, através do índice de poropressão (B_q). Este recurso é interessante especialmente para solos moles, onde os valores de resistência de ponta são baixos e a geração de poropressão é elevada.

Dependendo do tipo de contaminante a ser investigado (orgânico ou inorgânico; DNAPL ou LNAPL), outros sensores podem ser incorporados ao CPTU, como por exemplo:

- a) Sensor de Temperatura: frequentemente incorporado ao piezocone e de

Figura 20 - Carta de classificação de solos utilizando o piezocone

Fonte: Robertson et al. (1986)



SBT	Tipo de comportamento do solo
1	Solos finos sensíveis
2	Solos orgânicos
3	Argila
4	Argila siltosa a argila
5	Silte argiloso a argila siltosa
6	Silte arenoso a silte argiloso
7	Areia siltosa a silte arenoso
8	Areia a areia siltosa
9	Areia
10	Areia pedregulhosa a areia
11	Solo fino muito rijo *
12	Areia a areia pedregulhosa *

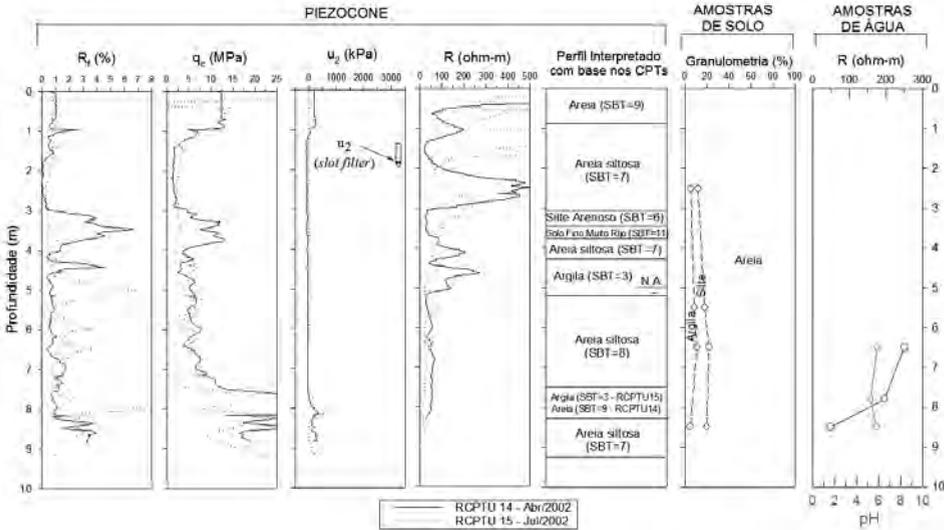
*Pré-adensado ou cimentado

- grande aplicabilidade ambiental;
- b) Sensor de pH: capaz de identificar se a área contaminada, monitorada ou remediada está ácida ou básica;
- c) Nêutron e Radiação Gamma: para avaliação do teor de umidade e a densidade relativa do solo;
- d) Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR): para medida da constante dielétrica do solo e do fluido dos poros, a qual pode ser correlacionada com o teor de umidade volumétrico;

- e) Potencial de Oxi-Redução (Redox): permite que seja realizada a medida da capacidade de troca de oxigênio do terreno;
- f) Sensor Ótico-eletrônico Integrado: desenvolvido para determinar a concentração química do solo e do aquífero *in situ*. Este sensor depende da ocorrência de uma reação química, adsorção ou absorção do contaminante de interesse com um revestimento polimérico num guia de onda óticamente transparente;
- g) Video Cone: para obtenção de imagens gravadas do solo ao longo da extremidade do cone durante a penetração;
- h) Polarização Induzida: assim como medidas resistividade elétrica podem ser anexadas ao piezocone, de cargabilidade também. A UBC desenvolveu essa ferramenta, apresentada por Kristiansen (1997);
- i) Ultra-Violeta Induzido: Biggar et al. (2003) apresentam a aplicação do “UVIF-CPT” na detecção de óleos e gases em Alberta, Canadá;
- j) Resistividade elétrica: dentre os sensores incorporados ao piezocone para investigação ambiental, é um dos mais conhecidos e aplicados. Permite medir continuamente a resistência a um fluxo de corrente elétrica aplicada ao solo (WEEMEES, 1990; BOLINELLI JUNIOR, 2004). A Figura 21 apresenta os resultados de dois ensaios RCPTU realizados no entorno imediato de uma área de disposição de resíduos sólidos urbanos por Mondelli et al. (2007), a fim de avaliar a aplicabilidade dessa ferramenta para avaliação de uma possível contaminação causada pelo aterro. Analisando-se os resultados dos ensaios RCPTU 14 e 15, observa-se uma brusca diminuição nos valores de resistividade (maior condutividade) quando se atinge a zona saturada, o que demonstra a vantagem do uso dessa ferramenta para identificação da posição do nível d’água e o aumento da condutividade elétrica do meio. Assim, a influência do tipo de solo nos valores de resistividade não é tão nítida na região saturada dos ensaios RCPTU 14 e 15, com valores em torno de 50 ohm.m para o primeiro e em torno de 20 ohm.m para o segundo. Isto pode ser um indicativo da presença de contaminantes migrando nas camadas mais arenosas logo à frente do aterro, uma vez que a amostra de água coletada entre 8 a 9 m de profundidade apresentou resistividade elétrica baixa, o que é indicativo da presença de poluentes na água.

Figura 21 - Resultados dos ensaios de piezocone RCPTU 14 e 15 realizados à jusante do aterro e próximos à cava preenchida com resíduos

Fonte: Mondelli et al. (2007)

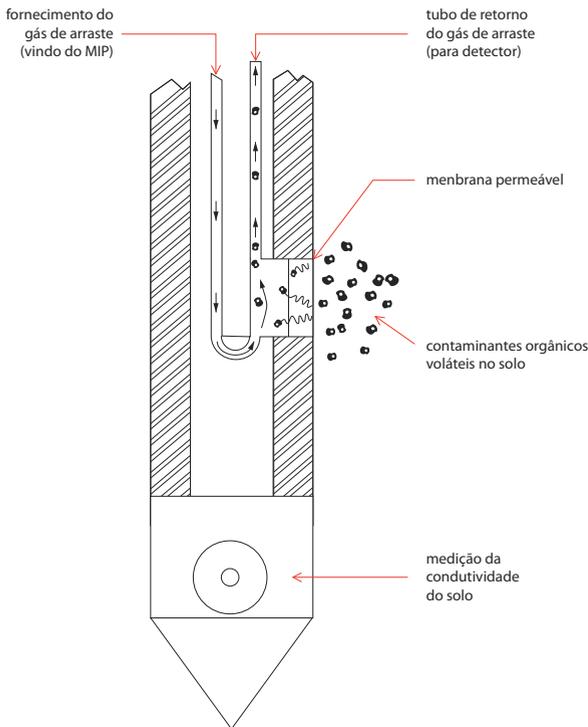


k) A sonda MIP (*Membrane Interface Probe*) é comumente utilizada para delimitação de VOCs (*Compostos Orgânicos Voláteis*) no subsolo, de maneira semiquantitativa e permite a obtenção dos resultados em tempo real. Bastante aplicada em investigações geoambientais, por vir acoplada ao CPTu ou não. A ponteira é composta por uma membrana semipermeável e um medidor de condutividade elétrica (*electrical conductivity* - EC) dipolo (Figura 22). A membrana se localiza em um bloco aquecido ligado a diferentes detectores, como: PID (*Photo-ionization Detector*), FID (*Flame-ionization Detector*) e XSD (*Halogen Specific Detector*). Durante o ensaio, esse bloco é aquecido à cerca de 100-120°C de forma a ajudar na aceleração da difusão do contaminante através da membrana. A difusão ocorre devido ao gradiente de concentração entre o solo e/ou água subterrânea contaminados por VOCs. Esses, quando aquecidos, são transportados através de um gás de arraste (ex: nitrogênio) para a fase de detectores na superfície, com um fluxo de 35 a 45 mL/min. O tempo de viagem do gás de arraste da membrana para os detectores é de aproximadamente 30 a 45 segundos. Os detectores geram sinais semiquantitativos contínuos em relação à profundidade de cravação, que

são medidos a cada 30 cm, estes sinais são processados por um sistema de aquisição de dados.

Figura 22 - Funcionamento da captação de gases pela membrana da sonda MIP localizada na ponteira de cravação

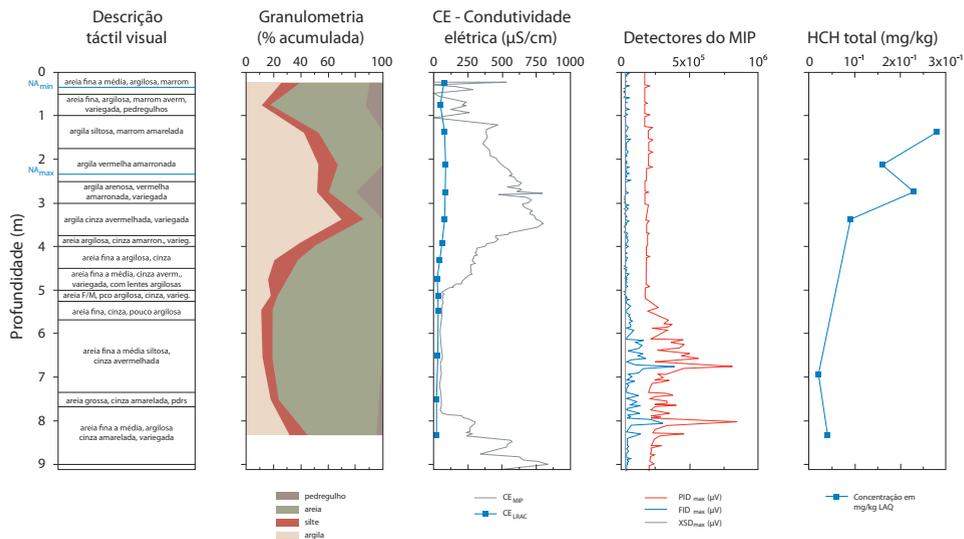
Fonte: modificado de Geoprobe Systems (2009)



Independente do número e tipo de sensores utilizados, após analisados os resultados, recomenda-se sempre a amostragem discreta de água, solo e gases nas profundidades de interesse do perfil de solo, confirmando assim os níveis de contaminação do meio. A Figura 23 apresenta resultados obtidos através de um estudo realizado pelo IPT para detecção de um composto organoclorado semivolátil, o hexaclorociclohexano (HCH), quando os resultados diretos de caracterização ambiental das amostras de solo coletadas são confrontadas com os resultados obtidos através da sonda MIP. Os resultados mostram que as maiores concentrações do HCH aparecem no solo mais superficialmente, até 5 m de profundidade,

Figura 23 – Perfis estratigráfico, granulométrico, de CE, MIP e de análise da somatória de HCH

Fonte: dos autores



até onde também o sensor de condutividade elétrica (CE) apresentou maiores valores. Entretanto, picos foram observados através dos detectores do MIP (PID e FID) entre 5,5 e 7,5 m, quando a condutividade elétrica ficou muito baixa, indicando a possível presença de compostos orgânicos voláteis concentrados nas camadas mais arenosas e profundas do perfil estratigráfico.

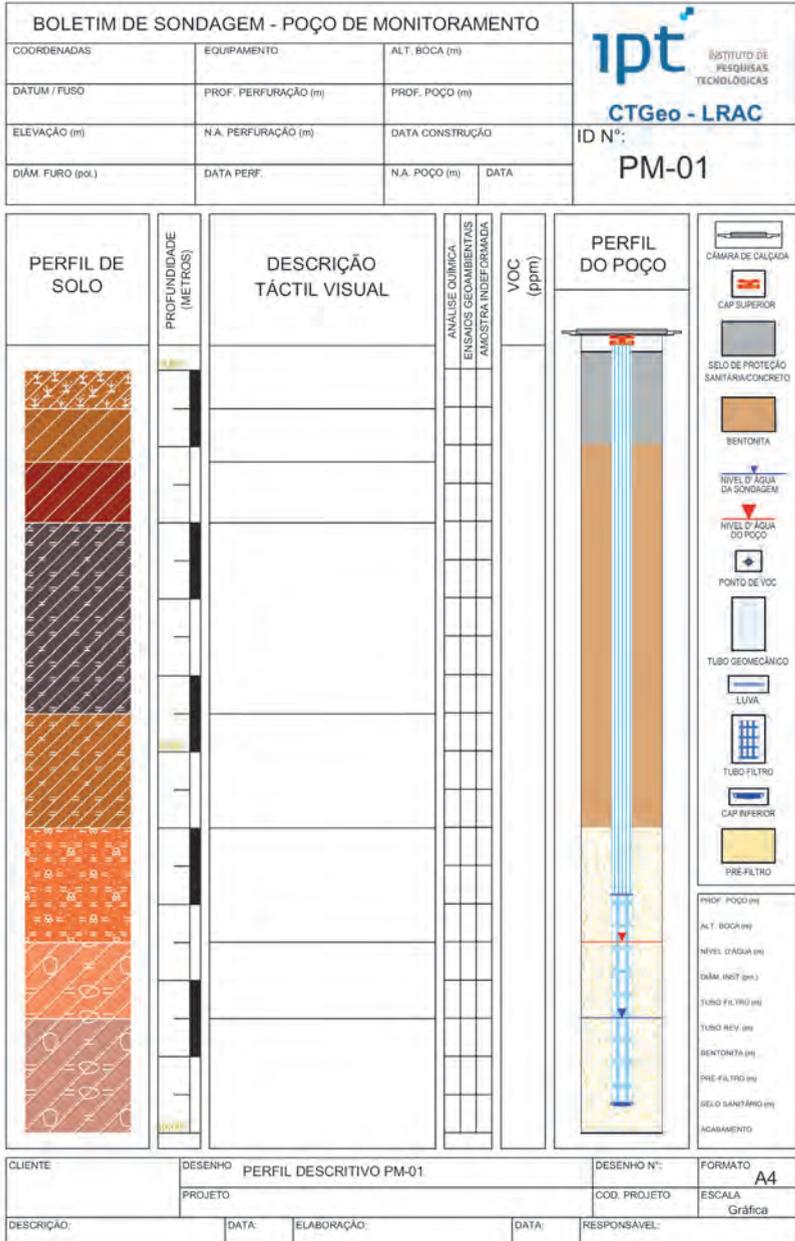
2.1.3. Poços de monitoramento e ensaios hidráulicos *in situ*

A construção de poços de monitoramento é a técnica mais empregada e também exigida pelos órgãos ambientais para coleta e análise direta de amostras do aquífero freático. Hoje, eles devem ser executados conforme as normas ABNT NBR 15495:1/10 (*Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulados Parte 1: Projeto e construção*) e NBR - 15495:2/10 (*Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares - Parte 2: Desenvolvimento*) (ABNT, 2010b; 2010c). Além disso, em novembro de 2012 foi lançada a Resolução SMA 90, que exige a acreditação desta atividade junto ao INMETRO, no sentido de garantir o controle da amostragem e da qualidade técnica analítica.

Conforme a NBR 15495:1/10, os poços de monitoramento devem ser basicamente constituídos dos seguintes elementos: revestimento interno, filtro,

Figura 24 - Exemplo de boletim de sondagem e perfil construtivo típico de poço de monitoramento adotado pelo IPT

Fonte: dos autores



pré-filtro, selo de bentonita, tampão e caixa de proteção (ABNT, 2010b). A Figura 24 apresenta um exemplo da folha adotada como padrão pelo IPT com os dados construtivos de um poço de monitoramento.

Uma vez construídos, os poços de monitoramento podem servir para várias outras campanhas de investigação futura da área, assim como para monitoramento ou injeção de alguma tecnologia de remediação e, principalmente, após implementadas ações de intervenção na área. Muitas dessas campanhas, como a realização de ensaios hidráulicos *in situ* permitem a obtenção de parâmetros como a condutividade hidráulica (*Slug Test* de Recuperação e Rebaixamento – ROHRICH, 2002), a dispersividade (GELHAR; COLLINS, 1971), e a transmissividade representativas da(s) camada(s) de solo posicionadas na região do filtro do poço. Além disso, o monitoramento da profundidade do nível d'água é fundamental para obtenção do mapa potenciométrico, sempre exigido pela agência ambiental durante as investigações geoambientais, em diferentes períodos do ano (seca e chuva, por exemplo).

2.2. Ensaios de laboratório

Ensaios de laboratório podem melhorar a interpretação dos resultados dos ensaios de campo, de maneira a complementá-los, controlando e detalhando a investigação ambiental de uma determinada área de interesse.

A caracterização hidrogeológica e os valores de *background* do perfil do subsolo típico podem ser confirmados e obtidos através de ensaios de caracterização geotécnicos, geoquímicos e mineralógicos. Os ensaios de caracterização são fundamentais para a classificação dos solos, devido à sua complexa formação geológica, e principalmente quando se realiza uma investigação ambiental, em que a interação entre os contaminantes e o meio físico precisa ser conhecida. Os ensaios de laboratório mais comuns de caracterização ambiental dos solos são listados a seguir, seguidos de suas respectivas referências para maiores detalhes:

- *Granulometria Conjunta* (ABNT NBR 7181, 1984): clássico para a Geotecnia e fundamental para diferentes áreas do conhecimento, inclusive Ambiental. Este ensaio determina o tamanho das partículas granulares de solo e resíduos (argila, silte, areia e pedregulhos). É constituído por duas fases distintas: sedimentação, para detalhamento da fração fina do solo; e peneiramento, para detalhamento da fração grossa do solo;
- *Índices Físicos e Propriedades Geotécnicas* (LAMBE; WHITMAN, 1969 e nor-

mas ABNT): ensaios laboratoriais clássicos para caracterização física do solo são essenciais para a investigação ambiental. Índices como: teor de umidade gravimétrico *in situ* (w), peso específico natural (γ), peso específico seco (γ_d), peso específico dos grãos (γ_s), e porosidades total e efetiva. Ensaio de permeabilidade / condutividade hidráulica (k) também são necessários para um bom acompanhamento e prevenção da poluição de uma área contaminada e para a construção de empreendimentos futuros. Dependendo da posição do nível d'água e do uso futuro da área, ensaios para determinar a curva de retenção ou característica do solo também são importantes para a investigação e remediação de áreas contaminadas;

- *Ensaio de Compactação de Solos* (ABNT NBR 7182, 1986): além de seu tradicional uso para a Geotecnia para construção de aterros, este ensaio é também preliminar àqueles para estimativa de parâmetros de transporte de poluentes, uma vez que visa a preparação de corpos de prova cilíndricos de 5 a 7 cm de diâmetro. As amostras de solo compactado são uma opção ao uso de amostras indeformadas, de difícil qualidade na coleta, e também permitem o estudo de camadas de impermeabilização de aterros sanitários e barreiras para interceptação de plumas de contaminação;
- *Teor de matéria orgânica (MO)* (ABNT NBR 13600, 1996): é considerada uma propriedade importante da fase sólida do solo, pois é responsável pela retenção de boa parte dos contaminantes orgânicos e íons lixiviados pelas águas das chuvas, juntamente com minerais de argila e hidróxidos. A matéria orgânica pode ser determinada através da queima da amostra de solo em uma mufla, aquecendo à temperatura de 440°C;
- *Adsorção de Azul de Metileno* (LAN, 1977; PEJON, 1992): este ensaio permite a estimativa da capacidade de troca catiônica (CTC), da superfície específica do solo (SE) e da atividade dos argilominerais. Este indica também o tipo predominante da matriz argilosa (partículas menores que 0,075 mm);
- *Difração de Raios-X, Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Térmica Gravimétrica (ATG)* (SANTOS, 1989): estes ensaios permitem a caracterização analítica do teor de finos do solo, através do aquecimento da amostra de solo até cerca de 1000°C, de forma a identificar e quantificar diferentes argilominerais, hidróxidos e quaisquer constituintes sólidos do solo em estudo. Por conseguinte, os ensaios podem ser utilizados para identificar a mineralogia do solo e da sua interação geoquímica com o meio natural,

para avaliar a atenuação natural dos contaminantes;

- *pH* (US EPA, 1993; EMBRAPA, 2009): este ensaio determina o pH de materiais granulares em água, através da medição eletroquímica da concentração efetiva de íons H^+ na solução do solo ou resíduo, por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão resíduos/solo (geralmente na proporção de 1: 2,5;
- *Condutividade elétrica* (CE) (CAMARGO et al., 1986; EMBRAPA, 2009): este ensaio determina a condutividade elétrica na medição eletroquímica da concentração efetiva de íons na solução do solo, por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão solo: água deionizada, na proporção 1:10;
- *Fluorescência de Raios-X – XRF*: é um método rápido para investigar amostras de solo em profundidades de interesse, de modo a quantificar as concentrações de metais presentes nas mesmas. Sabe-se que os metais possuem como origem a própria composição das rochas, e nessas condições, não excedem os limites em quantidades seguras às atividades dos seres vivos.
- *Análises Químicas*: geralmente, os laboratórios de solos encaminham as amostras preservadas, peneiradas ou extraídas para um laboratório específico de análises químicas. Neste laboratório, os métodos de análise dependem da matriz e do tipo de composto a ser analisado. Por exemplo, para análise de metais em líquidos os métodos mais utilizados são a absorção ou emissão atômica, e em solo, espectrômetros de massa com diferentes resoluções são utilizados. Para compostos orgânicos é utilizada cromatografia gasosa, sendo que preliminarmente são realizadas todas as diluições e extrações necessárias a depender do composto de interesse. Cada método de análise em relação ao composto de interesse pode ser consultado em Franson et al. (1995) e CETESB (2011). É importante salientar que para trabalhos que envolvem a investigação de áreas contaminadas, menores limites de detecção e quantificação são requeridos, para que as legislações ambientais sejam atendidas, conforme será abordado a seguir.

3. CONTROLE E GARANTIA DOS DADOS

O controle de qualidade objetiva assegurar e garantir que os dados de um projeto sejam obtidos da melhor forma possível e que a qualidade destes possam ser avaliados e documentados; evitando que ocorram erros de medições que possam entrar no sistema em várias fases do projeto, tais como, durante a amostragem, preparação de amostras e análises químicas, até chegar ao estudo de análise de risco, que desencadeia todo o plano de intervenção.

Para a realização de um projeto com uma boa qualidade de dados, deve-se inicialmente detectar a natureza e a extensão da contaminação, para em seguida realizar o plano de investigação da área. Estes parâmetros são detectados através de uma avaliação preliminar, após a obtenção do primeiro modelo conceitual da área (CETESB, 2005). A partir daí são definidas as metodologias de amostragem e preparação de amostras mais indicadas, os ensaios a serem realizados, a matriz a ser coletada e a preservação e validade necessárias de cada uma delas até a realização das análises físico-químicas. A representatividade da amostra é definida pela coleta de amostras ao longo de toda a área a ser investigada; armazenamento adequado, normalmente em câmara fria com temperatura controlada.

Também devem ser definidos os limites de incerteza e quantas amostras deverão ser coletadas, inclusive amostras em duplicatas ou até triplicatas. A partir das duplicatas coletadas em campo, é possível avaliar a precisão na metodologia de coleta, detectando assim, através da comparação dos resultados, possíveis erros nos processos.

As duplicatas também podem ser utilizadas para avaliar a eficiência na metodologia de preparação de amostras e é comumente utilizada nos laboratórios de análises químicas, onde são criadas réplicas das amostras para a avaliação da precisão do sistema de medição da metodologia analítica. Este procedimento também é utilizado em coletas de campo, nas quais são coletadas amostras em pontos de amostragem próximos uns aos outros, denominadas replicatas, ou uma amostra coletada em campo pode ser subdividida em duas amostras, gerando a duplicata. Através das duplicatas e replicatas é possível avaliar o nível de concordância entre as várias medições, e comparar os resultados através de cálculos de desvio padrão.

O plano de investigação também deve levar em conta como os dados obtidos irão influenciar a decisão final, como, por exemplo, qual o cenário de exposição que será utilizado, assim como os Valores Orientadores de Referência (VOR) de intervenção definidos pelo órgão responsável, como CONAMA nº 420, (2009) e CETESB, (2005). Assim, os Limites de Detecção (LD) dos procedimentos metodológicos de análise química, que correspondem à menor

concentração detectável qualitativamente, com confiabilidade, devem sempre ser inferiores aos VOR de cada um dos respectivos compostos químicos analisados.

Além do LD, também é comumente utilizado nos laboratórios de análises químicas os Limites de Quantificação (LQ), que representa a menor concentração detectável quantitativamente pela metodologia analítica utilizada. Conforme a resolução CONAMA nº 420, (2009), que dispõem sobre os requisitos mínimos que devem ser reportados nos laudos analíticos, estes devem conter, entre outras coisas: a indicação da metodologia analítica utilizada; os dados de LQ da metodologia, para cada substância avaliada; os resultados dos brancos do método e rastreadores (“*surrogates*”) e recuperação dos analitos na matriz (“*spike*”).

Os brancos de laboratório, ou de campo, são amostras de controle de qualidade da calibração dos equipamentos utilizados nas análises químicas ou da contaminação do sistema de medição, assim como da contaminação de campo. Estas amostras geralmente consistem de água sem contaminação que deve passar pelos mesmos procedimentos de uma amostra real.

Outro procedimento para assegurar a qualidade dos ensaios e de processos de extração são os rastreadores, ou *surrogates*, aplicáveis às análises orgânicas, como de compostos organoclorados e PAHs. Os rastreadores são compostos sintéticos orgânicos, similares aos analitos de interesse, que são adicionados às amostras antes do processo de extração. Estes compostos adicionados possuem concentrações conhecidas. Em seguida é medida a recuperação destes compostos, ou seja, qual a concentração adicionada e qual a concentração extraída no processo de extração e detectada no processo de cromatografia. A recuperação aceitável é fixada em $100 \pm 30\%$ (USEPA, 1994).

Quanto à matriz, ou *spike*, é adicionada à amostra um composto existente na amostra, em concentrações conhecidas, e é verificada a exatidão da análise e da interferência da matriz sobre o procedimento analítico. Estes compostos são denominados de substitutos e, assim como o *surrogate*, são adicionados à amostra antes do processo de extração. A concentração de pico deve ser aproximada à concentração esperada ou, segundo norma internacional: com uma recuperação de $100 \pm 15\%$ (USEPA, 1994). Existem também os padrões internos de laboratório, que são substâncias em concentrações conhecidas, adicionadas às amostras após a realização do processo de extração. O padrão de laboratório é utilizado no controle do processo de leitura em cromatografia a gás com detector de massa.

O Estado de São Paulo, visando à qualidade laboratorial quanto à confiabi-

lidade dos laudos analíticos submetidos à Secretaria Estadual do Meio Ambiente – SEAQUA, a Resolução SMA 37, (SÃO PAULO, 2006), estabeleceu critérios exigindo que os laudos fossem acreditados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO, conforme a NBR 17025 (ABNT, 2005). Esta Resolução foi revogada pela SMA 90 (SÃO PAULO, 2012), que passou a exigir não apenas a acreditação dos laudos analíticos, como também a acreditação pelo INMETRO das atividades de amostragens.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13600**: Solo - determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C. Rio de Janeiro: ABNT, 1996.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15495**: Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulados parte 1: projeto e construção. Rio de Janeiro: ABNT, 2010b. 25 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15495**: Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares parte 2: desenvolvimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2010c. 24 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15847**: Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento - Métodos de purga. Rio de Janeiro: ABNT, 2010a. 15 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 17025**: Requerimentos gerais para laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7181**: Solo - análise granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 1984. 13 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7182**: Compactação dos Solos. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

AQUINO, W. F. Métodos geofísicos aplicados à investigação de contaminação subterrânea: estudo de casos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 4., 1999, São José dos Campos, SP. **Anais...** São José dos Campos: ITA, 1999. p. 113-117.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM D-3441**: Standard test

method for deep quasi-static, cone and friction-cone penetration tests of soils. West Conshohocken: ASTM, 1986. p. 414-419.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM D5314-92**: Standard guide for soil gas monitoring in the vadose zone. West Conshohocken: ASTM, 2006. 37 p.

BENSON, R. C.; YUHUR, L. Geophysical methods for environmental assessment. New Orleans: ASCE, 1995. v.1, p. 57-76. (Geoenvironment 2000)

BIGGAR, K.; WOELLER, D.; MURPHY, S.; ARMSTRONG, J. UVIF-CPT characterization at upstream oil and gas facilities. In: ANNUAL VANCOUVER GEOTECHNICAL SOCIETY SYMPOSIUM, 17., 2003, Vancouver. Proceedings... Vancouver: The Vancouver Geotechnical Society, 2003. (Geotechnical Engineering for Geoenvironmental Applications).

BOLINELLI JUNIOR, H. L. **Piezocone de resistividade**: primeiros resultados de investigação geoambiental em solos tropicais. 2004. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2004.

CAMARGO, O. A., MONIZ, A. C., JORGE, J. A., VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94p. (Boletim Técnico 106)

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras**: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: Cetesb, 2011.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2. ed. São Paulo: Cetesb, 2004. (Projeto CETESB-GTZ, Cooperação Técnica Brasil-Alemanha).

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Norma CETESB 6410/88 - amostragem e monitoramento das águas subterrâneas**. São Paulo: Cetesb, 1988.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: Cetesb, 2005. 73 p.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência

de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº 249, 30 dez. 2009. p. 81-84.

DAVIES, M. P.; CAMPANELLA, R. G. Piezocone technology: downhole geophysics for the geoenvironmental characterization of soil. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 1995, Orlando. **Proceedings...** Golden: Society of Engineering & Mineral Exploration Geophysicists, 1995a. 11p.

DAVIES, M. P.; CAMPANELLA, R. G. Environmental site characterization using in-situ testing methods. In: CANADIAN GEOTECHNICAL CONFERENCE, 48., 1995, Vancouver. **Proceedings...** Alberta: CANLEX, 1995b.

DOUGLAS, B. J.; OLSEN, R. S. **Soil classification using electric cone penetrometer**. In: SYMPOSIUM ON CONE PENETRATION TESTING AND EXPERIENCE, 1981, Saint Louis. **Proceedings...** New York: ASCE, 1981. p. 209-227,

ELIS, V. R. **Aplicação integrada de métodos geofísicos e magneto resistividade em prospecção de aquíferos fissurais e caracterização de aterros sanitários**. São Paulo: Fapesp, 2003b. (Projeto FAPESP, Processo 99/12216-9)

ELIS, V. R. **Avaliação da aplicabilidade de métodos elétricos de prospecção geofísica no estudo de áreas utilizadas para disposição de resíduos**. 1999. 273 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.

ELIS, V. R. Geofísica aplicada ao estudo da poluição de solos e águas subterrâneas. In: ESCOLA DE VERÃO DE GEOFÍSICA, 5, 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo: IAG/USP, 2003a.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. São Paulo: Embrapa, 2009.

FRANSON, M. A. H. et al. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19. ed. Washington, DC: APHA / AWWA / WEF, 1995. p. 3-1- 3-2.

GANDOLFO, O. C. B.; MONDELLI, G.; BLANCO, R. G. The use of geophysical methods to investigate a contaminated site with organochlorine. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GEOTECHNICAL AND GEOPHYSICAL SITE CHARACTERIZATION, 4, 2012, Porto de Galinhas. **Proceedings...** Porto de Galinhas: ISSMGE/ABMS, 2012.

GELHAR, L. W.; COLLINS, M. A. General analysis of longitudinal dispersion in nonuni-

form flow. **Water Resources Research**, v. 7, n.6, p. 1511-1521, 1971.

GEOPROBE SYSTEMS® **Direct push installation of devices for active soil gas sampling & monitoring**. Salina, KS: Geoprobe, 2006. 32 p. (Technical Bulletin MK3098).

GIACHETI, H. L. **Os ensaios de campo na investigação do subsolo**: estudo e considerações quanto à aplicação em solos tropicais. 2001. Tese (Livre Docência) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2001.

GREENHOUSE, J.; GUDJURGIS, P.; SLAINE, D. **Applications of Surface Geophysics to Environmental Investigations**. Reference Notes: EEGS'95. 1995.

LAMBE, T. W.; WHITMAN, R. V. **Soil mechanics**. New York: John Wiley & Sons, 1969. 553 p.

LAN, T. N. **Um nouvel esai d'identification des sols**: l'essai au bleu de méthylène. Paris: Laboratoire des Ponts et Chaussée, 1977. p. 136-137. (Bulletin Liaison)

LUNNE, T.; ROBERTSON, P. K.; POWELL, J. J. M. **Cone penetration testing in geotechnical practice**. London, E & FN Spon, 1997. 312 p.

MONDELLI, G.; GIACHETI, H. L.; BOSCOV, M. E. G; ELIS, V. R.; HAMADA, J. Geoenvironmental site investigation using different techniques in a municipal solid waste disposal site in Brazil. **Environmental Geology**, v. 52, n. 5, p.871-887, 2007.

NEGRÃO, P. Uso de detectores de gases por oxidação catalítica e foto ionização para varreduras de soil gas em investigações ambientais. **Geoinform**, 10 out. 2011. Disponível em: <<http://www.geoinform.com.br/uso-de-detectores-de-gases-por-oxidacao-catalitica-e-foto-ioniza-cao-para-varreduras-de-soil-gas-em-investigacoes-ambientais/>> Acesso em: 20 maio 2013.

PEJON, O. J. **Mapeamento geotécnico da folha de Piracicaba-SP (Escala 1:100.000)**: estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação dos atributos. 1992. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

REYNOLDS, J .M. **An introduction to applied and environmental geophysics**. New York: John Wiley and Sons, 1997.

ROBERTSON, P. K., CAMPANELLA, R. G., GILLESPIE, D. J.; GRIEG, J. **Use of piezometer cone data**. New York: ASCE, 1986. p. 1263-1280. (Geotechnical Special Publication 6).

ROHRICH, T. **Aquifertest Pro User's Manual**: graphical analysis and reporting of pumping & slug test data. Waterloo Hydrogeologic, Incorporated, 2002. 270p.

SANDER, R. **Compilation of Henry's Law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry.** Mainz, Germany: Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry, 1999. 107 p.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia das argilas.** 2. Ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989. v.1, 408 p.

SÃO PAULO. Secretaria de Estado de Meio Ambiente **Resolução SMA 90, de 13 de novembro de 2012.** Regulamenta as exigências para os resultados analíticos, incluindo-se a amostragem, objetos de apreciação pelos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais – SEAQUA; Secretaria de Estado e Meio Ambiente (SMA). São Paulo: SMA, 2012.

SÃO PAULO. Secretaria de Estado de Meio Ambiente. **Resolução SMA 37, de 30 de agosto de 2006.** Dispõe sobre os requisitos dos laudos analíticos submetidos aos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais – SEAQUA; Secretaria de Estado e Meio Ambiente (SMA). São Paulo: SMA, 2006.

TELFORD, W. M.; GELDART, L. P.; SHERIFF, R. E.; KEYS, D. A. **Applied geophysics.** Cambridge: Cambridge University Press, 1990. 860 p.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS) program:** assessment guidance document. Washington, DC.: Usepa, 1994. (Chapter 2, EPA 905-B94-002)

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Soil and waste pH.** Washington, DC.: Usepa, 1993. (Report Number: SW-846 Ch 6, EPA 9045D)

USTRA, A. T. **Estudo da resposta do efeito IP de solos argilosos contaminados por hidrocarbonetos e chorume.** Tese (Doutorado) – Instituto Agrônomo e Geofísico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

VOGELSANG, D. **Environmental geophysics: a practical guide.** Berlin: Springer-Verlag, 1995. 172 p.

WEEMES, I. **A resistivity cone penetrometer for ground-water studies.** Vancouver: Department of Civil Engineering / University of British Columbia, 1990.

3

Avaliação de risco à saúde humana

Alexandre Magno de Sousa Maximiano

Este capítulo utiliza os fundamentos técnicos e a estrutura para avaliação de risco à saúde humana em áreas contaminadas sugeridos pelo *Risk assessment guidance for superfund* (USEPA, 1989), *Public health assessment guidance manual* (ATSDR, 2005) e NBR 16209: Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas (ABNT, 2013b).

Os riscos associados à ocupação de áreas contaminadas podem ser ainda mais severos quando não são adequadamente avaliados. O levantamento adequado dos riscos depende de um estudo detalhado dos processos que podem levar um receptor a uma potencial exposição de um receptor a um contaminante, seja ele proveniente de um determinado compartimento do meio físico impactado ou proveniente de fontes de emissão de processos industriais.

Nesse contexto, especialistas vêm desenvolvendo e aplicando metodologias para a quantificação do risco à saúde humana em áreas contaminadas considerando os processos produtivos ali instalados e os impactos ambientais que possam estar associados a eles. Essas metodologias têm como objetivo estabele-

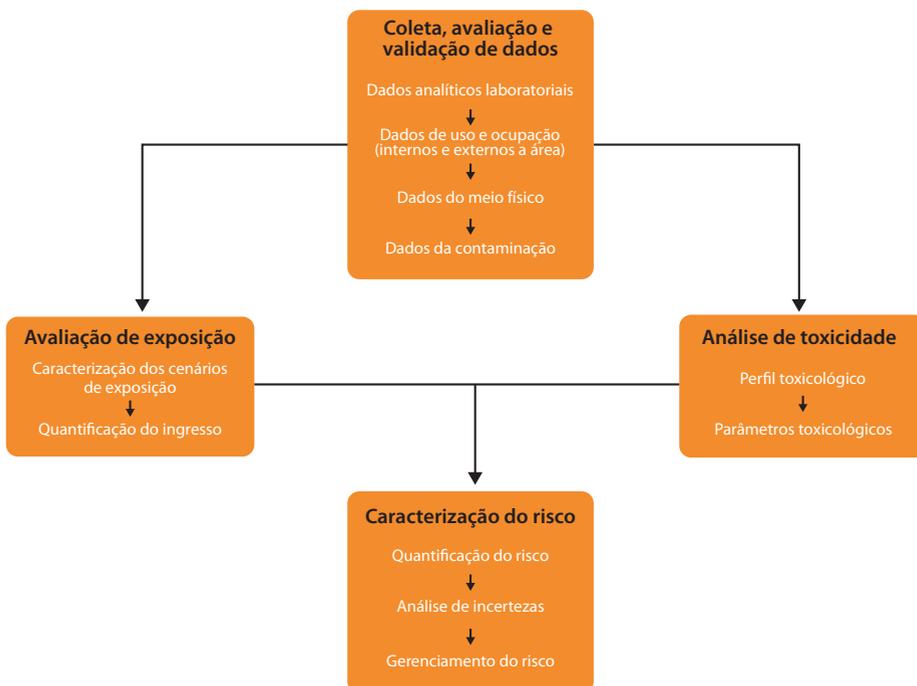
cer, a partir da quantificação do risco, medidas de gerenciamento que garantam a manutenção do risco em níveis aceitáveis, o impedimento ou eliminação da exposição humana, bem como a orientação de ações de saúde relacionadas às populações potencialmente expostas.

A Avaliação de Risco à Saúde Humana pode ser definida como sendo o processo qualitativo e/ou quantitativo utilizado para determinação das chances de ocorrência de efeitos adversos à saúde, decorrentes da exposição humana a substâncias perigosas presentes em áreas contaminadas (USEPA, 1989; ATSDR 2005).

O processo de avaliação de risco, em linhas gerais, possui quatro etapas definidas: coleta; avaliação e validação de dados; avaliação da exposição; análise da toxicidade e caracterização do risco (USEPA, 1989). Na Figura 1 estão apresentadas as características de cada etapa.

Figura 1 - Etapas da Avaliação de Risco à Saúde Humana

Fonte: USEPA (1989)



1. COLETA, AVALIAÇÃO E VALIDAÇÃO DE DADOS

A coleta, avaliação e validação de dados envolve o levantamento, interpretação e aprovação quanto à qualidade e suficiência dos dados disponíveis para avaliação de risco a saúde humana, visando estabelecer a base de informações necessárias para o desenvolvimento da etapa de avaliação da exposição.

Nessa etapa devem ser obtidos os dados e informações disponíveis em estudos anteriores que servirão como base para o desenvolvimento da avaliação de risco à saúde humana. Esses dados devem ser obtidos a partir dos projetos de avaliação preliminar, investigação confirmatória e investigação detalhada. Os seguintes grupos de dados e informações devem estar disponíveis para a avaliação de risco:

- documentação relativa às análises químicas realizadas nas amostras coletadas nos diferentes compartimentos do meio físico de interesse para a avaliação de risco (solo, sedimento, água subterrânea, água superficial e ar) e, quando aplicável, alimentos;
- caracterização do meio físico em subsuperfície (pedologia, geologia, hidrogeologia, etc.) e superfície (morfologia, fisiografia, climatologia, hidrologia, etc.) que podem afetar o transporte, a atenuação natural e a persistência dos contaminantes;
- caracterização do uso e ocupação do solo na área de interesse para o estudo, considerando os processos operacionais, industriais e de estocagem de substâncias químicas que podem impactar o meio físico, bem como a tipificação da ocupação de entorno da área a ser avaliada considerando aspectos ligados a ocupação residencial, comercial e/ou industrial.

A análise dos dados e resultados relativos às análises químicas das amostras dos diferentes compartimentos do meio físico de interesse, para avaliação de risco deve ser desenvolvida, minimamente, com base nos laudos analíticos laboratoriais, cadeia de custódia, lista de verificação de recebimento de amostras e procedimentos de controle e garantia da qualidade na amostragem (CONAMA, 2009).

Os laudos analíticos laboratoriais devem obrigatoriamente seguir os padrões descritos na NBR ISO/IEC 17025 – “Acreditação de laboratórios” (ABNT, 2005), bem como os apresentados no item 4.1.2.1 da norma NBR 16209 – “Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contamina-

das” (ABNT, 2013).

No Capítulo 2 deste Guia foram apresentadas algumas técnicas de aquisição de dados de campo e tratamento desses dados com o objetivo de se caracterizar em detalhe, o meio físico e estabelecer o entendimento espacial da distribuição da contaminação em seus diferentes compartimentos de interesse. As estratégias apresentadas no Capítulo 2 devem ser desenvolvidas em consonância com as ABNT NBR 15515-1 - Avaliação Preliminar (ABNT, 2009), ABNT NBR 15515-2 - Investigação Confirmatória (ABNT, 2011) e ABNT NBR 15515-3 - Investigação Detalhada (ABNT, 2013a). Assim, informações suficientes e validadas serão geradas para o desenvolvimento da etapa de avaliação de exposição.

É importante ressaltar que os dados do meio físico investigado serão aqueles relacionados às características geológicas, hidrogeológicas e hidrológicas que podem influenciar o comportamento e o transporte do contaminante nesses compartimentos, bem como serem passíveis de utilização nos modelos matemáticos utilizados nos estudos de avaliação de risco à saúde humana. Informações quanto ao dimensionamento da área de interesse, quantidade de sondagens e poços de monitoramento, quantidade e distribuição espacial de amostras de solo para fins ambientais e geotécnicos, consistência na descrição geológica e pedológica, suficiência e pertinência dos parâmetros geotécnicos analisados, qualidade do processo de amostragem, entre outros, devem ser validadas quanto a sua qualidade e suficiência. A estratégia de validação destas informações está descrita no item 4.1.2.2 da norma NBR 16209 – “Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas” (ABNT, 2013b).

Outro grupo de informações que deve ser avaliado é aquele associado à contaminação da área de interesse. Sendo assim, devem-se avaliar, minimamente, se:

- a análise química laboratorial foi realizada para todas as substâncias químicas associadas às fontes de contaminação por compartimento de interesse do meio físico;
- os resultados analíticos laboratoriais identificaram a presença de substâncias não associadas às fontes de contaminação descritas no modelo conceitual da área de interesse;
- os resultados analíticos laboratoriais indicaram que as amostras coletadas foram suficientes para delimitação da contaminação nos diferentes compartimentos de interesse do meio físico;
- as amostras que apresentaram maiores concentrações das substâncias analisadas estão espacialmente relacionadas com as fontes de contamina-

ção descritas no modelo conceitual da área de interesse e, caso negativo, se foi identificado e avaliado o porque dessas ocorrências.

É importante para a fase de avaliação de risco à saúde humana que a fase de investigação da contaminação tenha considerado que o mapeamento da ocorrência das substâncias químicas associadas às fontes de contaminação tenha sido desenvolvido com o objetivo de promover a completa delimitação da contaminação por fase retida no solo superficial e subsuperficial, fase dissolvida na água subterrânea e fase livre, quando essa ocorra (CETESB, 2007).

Um critério que pode ser utilizado para o fechamento do perímetro de ocorrência no meio físico de substâncias químicas associadas a fontes de contaminação é o indicado pela Cetesb (CETESB, 2009). Nesse critério para a delimitação dessa ocorrência considerando-se como valores de corte os valores de investigação (VI).

No caso do mapeamento da ocorrência da contaminação no solo (superficial e subsuperficial) no plano horizontal deve ser considerado que o limite da pluma será interpolado na metade da distância entre o ponto de amostragem que apresentar concentração acima do VI e o ponto de amostragem que apresentar concentração abaixo do VI. No plano vertical, o ponto limite será a metade da distância entre a amostra em profundidade que apresentar concentração acima do VI e a amostra que apresentar concentração abaixo de VI. Sendo assim, é fundamental que as amostras de solo sejam suficientes para que essa interpolação seja feita de maneira adequada no plano horizontal e vertical, de tal forma que não sejam gerados volumes que representem contaminação no solo, que sejam muito maiores que a real ocorrência da contaminação. Esse fenômeno ocorre quando o espaçamento entre os pontos de coleta de amostras de solo é muito grande.

No caso do mapeamento da ocorrência da contaminação na água subterrânea, considerando aquíferos porosos com fluxo laminar, o mapeamento horizontal deve ser realizado para cada substância química associada às fontes de contaminação, onde o limite de sua ocorrência será interpolado a $\frac{3}{4}$ da distância entre o ponto de amostragem que apresentar concentração acima de VI e o ponto de amostragem que apresentar concentração abaixo de VI. No plano vertical, o limite da ocorrência será interpolado na metade da distância entre a base da seção filtrante do poço multi-nível que apresente concentração abaixo de VI e a base da seção filtrante do poço multi-nível adjacente que apresente concentração

da Substância Química de Interesse (SQI) acima de VI.

2. AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO

A avaliação da exposição tem como objetivo a determinação do tipo, magnitude e frequência da exposição humana às SQI presentes no meio físico a partir de uma fonte de contaminação, associados a um dado evento de exposição atual e/ou futuro. Um evento de exposição de um receptor a uma SQI pode se estender por um período de tempo (horas, dias, anos) ou ser um evento isolado.

Um cenário de exposição pode ser direto quando o receptor está diretamente em contato com o compartimento do meio físico contaminado ou com a fonte primária de contaminação, ou indireto quando as SQI atingem o receptor através de outros compartimentos do meio físico que não o contaminado.

A etapa de avaliação de exposição pode ser dividida em dois passos distintos, a saber:

- caracterização dos cenários de exposição;
- quantificação do ingresso.

2.1. Caracterização dos cenários de exposição

A caracterização dos cenários de exposição consiste em definir todos os caminhos pelos quais a contaminação se desloca a partir da fonte primária e chega a uma população potencialmente exposta. Cada cenário de exposição deve descrever um único mecanismo pelo qual cada população pode ser exposta a uma substância química de interesse (SQI), considerando um ponto de exposição (PDE) e uma via de ingresso.

Os cenários de exposição devem ser sempre relacionados aos seguintes elementos: (1) área fonte de contaminação, (2) substâncias químicas de interesse, (3) caminho de exposição, (4) receptores potenciais, (5) ponto de exposição e (6) via de ingresso.

2.2. Área fonte de contaminação

A avaliação de risco à saúde humana para áreas contaminadas considera que uma área fonte está associada ao processo produtivo industrial, estocagem de produtos e matérias-primas, a transformação e processamento, extração e beneficiamento de minerais, disposição de resíduos, ou qualquer outra atividade humana que possa gerar impactos ambientais em diferentes compartimentos do meio físico

(solo superficial e subsuperficial, água subterrânea, água superficial), configurando dessa forma a disposição à origem da contaminação. Sua identificação serve de base para determinar quais compartimentos do meio físico podem ser impactados e como as substâncias químicas de interesse chegam aos receptores potencialmente expostos. Cada área fonte compreende um ponto ou uma área perfeitamente identificada onde ocorre ou ocorreu a liberação das SQI, para o meio físico.

Sendo assim, informações sobre a localização espacial atual e histórica, bem como o período de operação das instalações que geraram o impacto ambiental, histórico de utilização de substâncias químicas, produtos, matérias-primas ou resíduos manuseados nesta área, mecanismos de geração da contaminação e o relato de acidentes que possam ter gerado o impacto ambiental, entre outras informações, são essenciais para caracterização adequada dessas áreas.

Uma descrição detalhada do processo de caracterização das fontes de contaminação pode ser encontrada na norma ABNT NBR 15515-1 - Avaliação Preliminar (ABNT, 2009).

2.3. Substâncias Químicas de Interesse (SQI)

A identificação das substâncias químicas deve ser feita a partir de uma prévia seleção com base nos dados referentes às substâncias identificadas na área investigada e posteriormente uma seleção das substâncias de interesse que tenham significância para a avaliação de risco (ABNT, 2013b).

A primeira seleção é feita por meio da identificação das substâncias químicas para cada fonte de contaminação e pontos de emissão do processo produtivo potencialmente contaminante, conforme os critérios a seguir:

- a) verificar se todas as substâncias químicas foram analisadas, as quais devem ser identificadas com base no histórico das fontes e pontos de emissão do processo industrial (matérias-primas, produtos, produtos de reação, metabólitos, resíduos, etc.);
- b) listar para cada compartimento de interesse do meio físico (solo, água superficial e água subterrânea) e pontos de emissão do processo produtivo, as substâncias químicas identificadas, que estão acima do limite de quantificação, que possuem resultados válidos conforme item 1.1, que estão acima dos padrões legais aplicáveis (valores orientadores, valores de investigação, padrões de potabilidade, entre outros) ou se estão acima dos valores de referência ambiental (VRA), quando estes foram calculados e estão disponíveis para análise.

A segunda seleção é feita entre aquelas selecionadas no primeiro processo de seleção, obedecendo aos seguintes critérios:

- a) deve possuir dados toxicológicos validados cientificamente e disponíveis;
- b) deve possuir dados físico-químicos validados cientificamente e disponíveis;
- c) deve possuir relação R_{ij}/R_j (fator de risco para a substância i no meio j /fator de risco total no meio j) superior a 0,01. Essa fração é calculada separadamente para as substâncias carcinogênicas e não carcinogênicas, como abaixo:

$$R_{ij} = (C_{ij}) \times (T_{ij})$$

onde

R_{ij} é o fator de risco para substância i no meio j

C_{ij} é a concentração da substância i no meio j

T_{ij} é o valor da toxicidade para substância i (para carcinogênicos utilizam-se os valores de SF e para não carcinogênicos os valores correspondentes a $1/RfD$)

O fator de risco total para o meio é:

$$R_j = R_{1j} + R_{2j} + \dots R_{nj}$$

Após a realização das etapas anteriores devem ser consideradas as seguintes informações adicionais:

- a) devem ser avaliados os efeitos adversos à saúde humana;
- b) deve ser avaliada a distribuição temporal e espacial das SQI por meio da elaboração de mapas conforme item 1.1, considerando períodos de amostragem coincidentes dentro de ciclos hidrológicos diferentes. Sendo assim, devem ser analisados temporalmente os resultados analíticos das SQI obtidos em épocas de seca separadamente dos da época de chuvas;
- c) deve ser avaliado o controle de qualidade no processo de aquisição das amostras representativas de cada compartimento de interesse do meio físico conforme item 1.1, bem como o controle de qualidade analítico laboratorial;
- d) deve ser avaliado, caso disponível, o inventário de emissões de compostos tóxicos da área de interesse para determinar a necessidade de realização de amostragem para identificação das SQI nos pontos de emissão associados ao

processo produtivo que não foram identificados por meio da aquisição de amostras dos compartimentos de interesse do meio físico;

- e) devem ser avaliados os perfis toxicológicos das SQI para determinar sua toxicidade e identificação das respectivas doses de referência, unidades de risco e fatores de carcinogenicidade;
- f) desenvolver discussão técnica sobre as SQI considerando a mobilidade, transferência e transporte das SQI para cada compartimento do meio físico impactado (água superficial e subterrânea, ar, solo superficial e subsuperficial, biota, resíduos, efluentes, gás e vapores orgânicos presentes no solo) considerando os parâmetros físico-químicos;
- g) identificar, além das SQI, toda substância química que pode estar associada às fontes de contaminação ambiental e pontos de emissão do processo industrial que não foram observadas nos resultados analíticos laboratoriais.

2.4. Caminho de exposição

Um caminho de exposição é o trajeto percorrido por uma SQI, em um ou mais compartimentos do meio físico, desde a área fonte até o ponto de exposição de um receptor humano. Deverão ser considerados como compartimentos do meio físico a água subterrânea, água superficial, solo superficial e solo subsuperficial.

A caracterização dos caminhos de exposição deverá ser feita a partir das seguintes informações:

- a) compartimentos do meio físico que estão contaminados;
- b) mecanismos de transporte das SQI desde a área fonte até os pontos de exposição;
- c) localização dos pontos de exposição;
- d) receptores potencialmente expostos;
- e) caminhos de exposição padronizados (Quadro 1).

2.5. Receptores potenciais

Em estudos de avaliação de risco à saúde humana, o receptor é caracterizado por ser um indivíduo que possua características que identifiquem uma população potencialmente exposta no presente e/ou possa estar exposta no futuro

Quadro 1 - Caminhos de exposição padronizados

Fonte: ATSDR (2005)

Melo	Caminhos de Exposição
Água	<p>Ingestão direta</p> <p>Contato e reação dérmicos</p> <p>Contato e reação oculares</p> <p>Inalação secundária pelo uso doméstico (vapor, aerossol)</p>
Solo	<p>Ingestão direta (principalmente crianças de 9 meses a 5 anos)</p> <p>Contato e reação dérmicos</p> <p>Contato e reação oculares</p> <p>Inalação de compostos químicos voláteis presentes no solo</p> <p>Inalação de pó</p>
Ar	<p>Inalação</p> <p>Contato e reação dérmicos</p> <p>Contato e reação oculares</p>
Biota/Cadeia alimentar	<p>Consumo de plantas, animais ou produtos contaminados, secundário ao consumo de água contaminada</p> <p>Consumo de plantas, animais ou produtos contaminados, secundário ao consumo ou contato com solo, pó ou ar contaminados</p> <p>Consumo de plantas, animais ou produtos contaminados, secundário à inalação ou à evapotranspiração de ar contaminado</p> <p>Contato dérmico ou reação a plantas, animais ou produtos contaminados</p>
Meios diversos	<p>Ingestão direta</p> <p>Contato e reação dérmicos</p> <p>Contato e reação oculares</p> <p>Inalação secundária à volatilidade ou ao arraste dos contaminantes de meios diversos</p>

considerando um dos caminhos de exposição descritos acima.

São receptores válidos para avaliação de risco à saúde humana, os residenciais que devem ser identificados dentro e fora da área de interesse e caracterizam-se por representarem a população que reside continuamente. Os trabalhadores que devem ser identificados dentro e fora da área de interesse. Os trabalhadores de obras civis que devem ser identificados dentro da área de interesse. Receptores eventuais devem ser identificados, que podem ser visitantes à área em estudo e suas proximidades. Todos os receptores descritos acima devem possuir atividades, rotinas ou hábitos que possibilitem sua exposição a qualquer SQI originada na área fonte de contaminação.

A caracterização dos receptores deverá envolver o levantamento das atividades, hábitos, dados demográficos e posicionais das populações identificadas como possíveis receptores, podendo ser efetuada por meio de levantamento local ou bibliográfico. Deve ser avaliada a presença de subpopulações sensíveis e susceptíveis, como crianças, idosos, gestantes e portadores de condições patológicas, associada à existência de escolas, creches, playgrounds, asilos, unidades de saúde ou dados que evidenciem esta ocorrência.

Nessa etapa também deve ser avaliada a possibilidade da existência de populações que possuam hábitos alimentares que indiquem a exposição por consumo de alimentos produzidos na área contaminada. Também é importante a caracterização da origem de suprimento de água e seus usos dentro e fora da área de interesse.

Ao final desta etapa devem ser apresentados os receptores potenciais que serão considerados como válidos e as respectivas justificativas, suas características, localização e se constituem receptores sensíveis e susceptíveis expostos no passado, atualmente expostos ou que estarão potencialmente expostos no futuro.

2.6. Pontos de Exposição (PDE)

Na avaliação de risco à saúde humana, os pontos de exposição (PDE) estão no local onde possa ocorrer o contato das SQI com um receptor potencial. O PDE sempre está associado à, pelo menos, um receptor potencial e um compartimento do meio físico contaminado, considerando os cenários atuais e futuros de uso e ocupação da área de interesse.

Por serem pontos especificamente definidos e objetivamente localizados, podemos citar como exemplos de PDE poços e nascentes para abastecimento municipal, industrial, doméstico e agrícola, bem como para atividades recreacionais, ocorrência de solo superficial contaminado, corpos d'água superficial

utilizados para o abastecimento municipal, industrial, doméstico e agrícola, bem como para atividades recreacionais e de pesca; locais onde ocorram sedimentos contaminados com os quais trabalhadores e outras populações possam estar em contato; locais em ambientes abertos e espaços fechados que possam ocorrer concentrações de contaminantes voláteis na zona de respiração do ar; e pontos de cultivo de alimentos em solo contaminado.

2.7. Vias de ingresso

As vias de ingresso caracterizam-se por serem as vias pelas quais as SQI podem entrar no organismo dos receptores potencialmente expostos. As vias de ingresso consideradas na avaliação de risco à saúde humana são a ingestão, inalação e contato dérmico. Logo, uma vez identificada uma via de ingresso, esta tem que obrigatoriamente estar relacionada com um caminho de exposição, um compartimento de interesse e um receptor, como inalação de vapores em ambientes fechados originados na água subterrânea.

3. CONSOLIDAÇÃO DOS CENÁRIOS DE EXPOSIÇÃO

Em avaliação de risco à saúde humana para áreas contaminadas os cenários de exposição são elementos fundamentais e indispensáveis para que se possa realizar a quantificação adequada do ingresso. A consolidação dos cenários de exposição deve avaliar todas as possibilidades de exposição decorrentes do contato entre um receptor e uma SQI decorrente de uma fonte de contaminação considerando os diferentes caminhos de exposição. Sendo assim, todos os elementos descritos nos itens anteriores (área fonte de contaminação, substâncias químicas de interesse, caminho de exposição, receptores potenciais, ponto de exposição e via de ingresso) participarão da consolidação dos cenários de exposição.

Uma vez consolidado o cenário de exposição, esse pode ser considerado como completo quando todos os seis elementos estão presentes e caracterizados. O cenário não é considerado na avaliação de risco quando um ou mais dos elementos podem não estar presentes, mas não existe informação suficiente para eliminar ou excluir os cenários de exposição incompletos quando um ou mais dos elementos estão ausentes.

Nessa etapa deve ser realizada a descrição de todos os cenários de exposição completos, os cenários que ocorrem no presente ou que poderão ocorrer no futuro, considerando condições específicas de exposição. Da mesma forma, devem-se descrever os cenários eliminados, especificando os motivos da eliminação. Neste

momento é fundamental que sejam avaliadas informações que permitam estabelecer as condições temporais de exposição (crônica, subcrônica ou aguda).

3.1. Quantificação do ingresso

Em projetos de avaliação de risco à saúde humana para áreas contaminadas, uma das etapas mais importantes é a quantificação do ingresso que deve ser desenvolvida pela estimativa das concentrações teóricas de exposição e pelo cálculo do ingresso (I). O ingresso é definido como a fração da SQI que está na interface de contato com o organismo exposto (pulmões, pele e intestino) e disponível para absorção, sendo expressa pela massa de SQI, por massa corpórea e unidade de tempo (USEPA, 1989).

Conforme definido por ATSDR (2005), o cálculo do ingresso deve considerar as três vias de ingresso previstas na avaliação de risco (ingestão, inalação e contato dérmico), bem como os diferentes cenários de exposição completos e potenciais, definida na consolidação dos cenários de exposição.

3.2. Estimativa das concentrações no ponto de exposição

A estimativa das concentrações de exposição corresponde à quantificação das concentrações das SQI que estão em contato com o receptor durante o período de exposição. As concentrações de exposição são determinadas usando dados de (1) monitoramento ambiental da contaminação ou (2) modelos de transporte e atenuação de contaminantes no meio físico (ATSDR, 2005).

A modelagem matemática pode ser utilizada para estimar concentrações atuais ou futuras em pontos de exposição que já apresentam contaminação, em pontos ainda não contaminados ou em pontos onde não existam dados de monitoramento do meio físico.

3.3. Aquisição de dados de monitoramento ambiental

A aquisição de dados de monitoramento ambiental deve ser orientada para a identificação das concentrações nos pontos de exposição que serão utilizadas para quantificação do ingresso de uma substância química de interesse considerando um determinado cenário de exposição. Conceitualmente, deve ser considerado que qualquer substância química de interesse que será monitorada para fins de quantificação do ingresso, tenha sua origem associada à área fonte de contaminação e esteja presente no ponto de exposição ou possa estar presente

no futuro nesse ponto.

Os dados de monitoramento ambiental devem ser organizados com base na consolidação dos cenários de exposição, os quais são obtidos a partir da investigação ambiental da área em questão, considerando:

- mapeamento adequado do processo produtivo a as áreas fontes de contaminação associadas a esse processo;
- mapeamento adequado dos compartimentos de meio físico que são de interesse para a composição dos cenários de exposição;
- mapeamento adequado da ocorrência da contaminação presente nos compartimentos de meio físico que são de interesse para a composição dos cenários de exposição.

3.4. Modelamento matemático de transporte de contaminantes

O tratamento de dados por meio da utilização de modelamento matemático de transporte de contaminantes deve ser orientado para o cálculo de concentrações nos pontos de exposição que serão utilizadas para quantificação do ingresso de uma substância química de interesse considerando um determinado cenário de exposição.

O transporte e a atenuação de SQI são os processos pelos quais as substâncias se movimentam e são transformadas no meio físico. Devem ser considerados como mecanismos de transporte e atenuação a (1) advecção, (2) dispersão física, (3) difusão química, (4) redução biótica, (5) redução abiótica (física e química) e (6) retenção (absorção e adsorção). A avaliação desses processos permite identificar o comportamento de uma SQI, desde a área fonte no solo (superficial e subsuperficial), água (subterrânea e superficial) e ar até o ponto de exposição, bem como as transformações que ela sofrerá, permitindo determinar os produtos dessas transformações e suas concentrações finais que serão utilizadas para o cálculo do Ingresso.

Neste contexto os seguintes dados (entre outros), informações e propriedades devem ser avaliados (GILBERT, 1987):

- propriedades físico-químicas das SQI consideradas, bem como dos produtos de sua transformação;
- características específicas e processos físicos, químicos e biológicos que irão influenciar o transporte da SQI a partir da área fonte, bem como sua persistência no meio físico;
- solubilidade em água: a solubilidade é a intensidade na qual uma subs-

tância (soluto) pode se dissolver em outra (solvente). A solubilidade de um composto químico em água é função da temperatura e de propriedades específicas do composto. Cada composto individual possui um grau de solubilidade específica. Desta forma, diferentes compostos podem ser encontrados solubilizados em água com diferentes concentrações;

- coeficientes de partição: coeficientes de partição são constantes empíricas que descrevem como um composto químico se distribui entre dois meios. Em estudos ambientais que envolvem contaminação por hidrocarbonetos de petróleo são importantes os seguintes coeficientes de partição: octanol-água, solo-água e carbono orgânico;
- pressão de vapor: quando um líquido está em contato com o ar, moléculas podem sair do estado líquido para o estado de vapor, via evaporação. Condições de equilíbrio existem quando a taxa de moléculas que saem do líquido é igual à taxa de moléculas que voltam para o líquido. A pressão de vapor de um líquido é a pressão exercida pelo vapor, no líquido em equilíbrio, que por sua vez é função da temperatura;
- constante da Lei de Henry: a Lei de Henry é usada para descrever a solubilidade de um gás em água. Quando um composto químico volátil é dissolvido em água, uma pequena parte desse composto fica na forma de gás imediatamente acima da superfície da água. Em equilíbrio, as moléculas desse gás passam para a água e um número equivalente de moléculas sai da água e retornam à fase vapor. A constante de Henry representa a razão entre a concentração de um composto químico específico na fase vapor (ar) e a concentração deste composto na fase líquida (água);
- coeficientes de difusão: contaminantes orgânicos no ar ou na água movem-se segundo um gradiente de concentração, de regiões com maiores concentrações para regiões com menores concentrações. O coeficiente de difusão estabelece a relação entre o fluxo e o gradiente de concentração para uma determinada concentração inicial, para um sistema em equilíbrio dinâmico (*steady-state*);
- fator de bioconcentração: o fator de bioconcentração indica qual a quantidade de um determinado composto químico que é acumulado e complexado por organismos aquáticos.

Visando a compreensão dos mecanismos que determinam a eventual exposição de receptores potenciais, devem ser avaliados os processos de transporte e atenuação nos compartimentos do meio físico de impactados e os mecanismos

de transferência entre meios. Para tanto, os seguintes dados e informações devem ser avaliados:

- a velocidade de emissão das SQI para o meio físico (solo, água e ar) a partir de uma fonte de contaminação ou de um ponto de emissão do processo industrial;
- a dispersão dos contaminantes no meio físico (solo, água e ar) que influenciará a distribuição e as concentrações das SQI nos compartimentos do meio físico;
- a distribuição espacial da contaminação, considerando a migração horizontal e vertical das SQI no meio físico (solo, água e ar);
- a redução biótica e redução abiótica das SQI nos compartimentos do meio físico.

3.5. Cálculo do ingresso

A equação geral para o cálculo do I de uma SQI é representada a seguir (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I = [C \times (CR \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI "n" para uma determinada via de ingresso, em miligramas por quilograma dia (mg/kg.d); C é a concentração da SQI no compartimento do meio físico considerado no PDE, em miligrama por litro ou miligrama por quilograma (mg/L, mg/kg ou mg/m³); CR é a taxa de contato diária entre a SQI e o Receptor em um determinado PDE, em miligramas por litro ou miligramas por quilogramas (mg/L, mg/kg ou mg/m³); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); ED é a duração da exposição, em anos (a); BW é a massa corpórea em quilogramas (kg); AT é o tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d).

Para cada cenário de exposição completo e potencial deve ser quantificado o I considerando as equações a seguir:

Ingresso decorrente da exposição às SQI presentes na água

Deve ser considerado que um receptor humano pode ser exposto a uma SQI presente na água (subterrânea ou superficial) pelas seguintes vias de ingresso:

- ingestão da água usada para consumo;
- ingestão involuntária da água não destinada para consumo;
- contato dérmico com água.

Equação a ser utilizada para ingestão de água subterrânea (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_a \times (IR_w \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI “n” por ingestão de água, em litros por quilograma dia (L/kg.d); IR_w é a taxa de ingestão diária de água, em litros por dia (L/d); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); ED é a duração da exposição, em anos; BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); AT é o tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d); C_a é a Concentração da SQI na água, em miligramas por litro (mg/L).

Equação a ser utilizada para ingestão involuntária de água subterrânea (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_a \times (IR_w \times ET \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI “n” por ingestão de água, em litros por quilograma dia (L/kg.d); IR_w é a taxa de ingestão involuntária de água, em litros por hora (L/h); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); ET é o tempo da exposição, horas por dia (h/d); ED é a duração da exposição em anos; BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); AT é o tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d); C_a é a concentração da SQI na água, em miligramas por litro (mg/L).

Equação a ser utilizada para contato dérmico com água subterrânea (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_a \times (SA \times PC \times CF_d \times ET \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI “n” por contato dérmico com a água, em litros por quilograma dia (mg/kg dia); SA é a área superficial da pele disponível para contato, em centímetros quadrados (cm²); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); ET é a tempo da exposição, em horas por dia (h/d); ED é a duração da exposição, em anos (a); BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); PC é a coeficiente de permeabilidade, em centímetros por hora (cm/h); AT é a tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d); C_a é a concentração da SQI na água, em miligramas por litro (mg/L); CF_d é o fator de conversão (10⁻³ L/cm³).

Ingresso decorrente da exposição às SQI presentes no solo

Deve ser considerado que um receptor humano pode ser exposto a uma SQI presente no solo superficial e subsuperficial pelas seguintes vias de ingresso:

- contato dérmico;
- ingestão;
- inalação de partículas e/ou vapores.

Equação a ser utilizada para ingestão de solo superficial (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_{\text{solo}} \times (IR_s \times FI \times EV \times CF_k \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI "n" por ingestão de solo superficial, em miligramas por quilograma dia (mg/kg.dia); IR_s é a taxa de ingestão de solo, em miligramas por dia (mg/d); FI é a fração ingerida da fonte contaminada; EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); ED é a duração da exposição, em anos (a); AF é o fator de aderência do solo na pele, em miligramas por centímetros quadrados por evento (mg/ (cm² . evento)); BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); EV é a frequência de eventos para contato dérmico com o solo, em evento dia (evento/dia); AT é o tempo médio ocorrência de efeito adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d); C_{solo} é a concentração da SQI no solo superficial, em miligramas por quilograma (mg/kg); CF_k é o fator de conversão (10-6kg/mg).

Equação a ser utilizada para contato dérmico com solo superficial (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_{\text{solo}} \times (SA \times AF \times ABS_d \times EV \times CF_k \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI "n" por contato dérmico com o solo superficial, miligramas por quilograma dia (mg/kg.dia); AS é a área superficial da pele disponível para contato, em centímetros quadrados (cm²); AF é o fator de aderência do solo na pele, em miligramas por centímetro quadrado evento (mg/(cm² . evento)); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); EV é a frequência de eventos para contato dérmico com o solo, em eventos por dia, (eventos/d) ED é a duração da exposição, em anos (a); BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); ABS_d é o fator de absorção dérmico (adimensional); AT é o tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d); CF_k é o fator de conversão (10-6 kg/mg); C_{solo} é a concentração da SQI no solo superficial (mg/kg).

Equação a ser utilizada para inalação de partículas de solo (superficial e subsuperficial) (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_{\text{solo}} \times (\text{IR} \times \text{ET} \times \text{EV} \times \text{EF} \times \text{ED})] / (\text{BW} \times \text{AT})$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI “n” para inalação de partículas do solo superficial, em metros cúbicos por quilograma dia ($\text{m}^3/\text{kg}.\text{dia}$); IR é a taxa de inalação, em metros cúbicos por hora (m^3/h); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); ED é a duração da exposição, em anos (a); ET é o tempo de exposição, em horas por dia (h/d); BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); EV é a frequência de eventos para contato dérmico com o solo, em eventos por dia (eventos/d); AT é a tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d); C_{solo} é a concentração da SQI no solo superficial, em miligramas por quilograma (mg/kg).

Ingresso decorrente da exposição às SQI presentes no ar

Deve ser considerado que o receptor humano pode ser exposto a uma SQI presente no ar, partindo de fontes de contaminação secundárias presentes no solo subsuperficial e água subterrânea, pelas seguintes vias de ingresso:

- inalação em espaços fechados;
- inalação em ambientes abertos.

Equação a ser utilizada para inalação em espaços fechados de vapores originados no solo subsuperficial (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_{\text{arEspaço.Fechado}} \times (\text{IR}_{\text{AESP}} \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED})] / (\text{BW} \times \text{AT})$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI “n” por inalação de vapores do solo subsuperficial em ambientes fechados, em miligramas por quilograma dia ($\text{mg/kg}.\text{dia}$); IR_{AESP} é a taxa de inalação diária em ambientes fechados, em metros cúbicos por hora (m^3/h); ET é o tempo de exposição, em horas por dia (h/d); ED é a duração da exposição, em anos (a); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); AT é o tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d); $C_{\text{arEspaço.Fechado}}$ é a concentração da SQI no ar, em miligramas por metro cúbico (mg/m^3).

Equação a ser utilizada para inalação em ambientes abertos de vapores originados no solo subsuperficial (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_{\text{arAmbiente.Aberto}} \times (\text{IR}_{\text{AAMB}} \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED})] / (\text{BW} \times \text{AT})$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI “n” por inalação de vapores do solo subsuperficial em am-

bientes abertos, em metros cúbicos por quilogramas dia (m³/kg.dia); IR_{AAMB} é a taxa de inalação diária em ambientes abertos, em metros cúbicos por hora (m³/hora); ET é o tempo de exposição, em horas por dia (h/d); ED é a duração da exposição, em anos (a); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); AT é o tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d); C_{arAmbiente.Aberto} é a concentração da SQI no ar em ambiente aberto, em miligramas por metro cúbico (mg/m³).

Equação a ser utilizada para inalação em espaços fechados de vapores originados na água subterrânea (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_{arEspaço.Fechado} \times (IR_{AESP} \times ET \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

onde:

I_n é a ingresso da SQI “n” por inalação de vapores do solo subsuperficial em ambientes abertos, em metros cúbicos por quilograma dia (m³/kg.dia); IR_{AESP} é a taxa de inalação diária em ambientes abertos, em metros cúbicos por hora (m³/h); ED é a duração da exposição, em anos (a); ET é o tempo de exposição, em horas por dia (h/d); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); AT é o tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (dias). C_{arEspaço.Fechado} é a concentração da SQI no ar em ambiente aberto, em miligramas por metro cúbico (mg/m³).

Equação a ser utilizada para inalação em ambientes abertos de vapores originados na água subterrânea (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_{arAmbiente.Aberto} \times (IR_{AAMB} \times ET \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI “n” por inalação de vapores da água subterrânea em ambientes abertos, em metros cúbicos por quilograma dia (m³/kg.dia); IR_{AAMB} é a taxa de inalação diária em ambientes abertos, em metros cúbicos por hora (m³/h); ET é o tempo de exposição, em horas por dia (h/d); ED é a duração da exposição, em anos (a); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); AT é o tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d). C_{arAmbiente.Aberto} é a concentração da SQI no ar em ambiente aberto, em miligramas por metro cúbico (mg/m³).

Ingressos decorrente da exposição às SQI presentes em alimentos

Deve ser considerado que o receptor humano pode ser exposto a uma SQI presente no alimento, partindo de fontes de contaminação secundárias presen-

tes no solo superficial, água subterrânea e água superficial, pela seguinte via de ingresso:

- Ingestão.

Equação a ser utilizada para ingestão de alimentos (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$I_n = [C_{\text{alimento}} \times (\text{IRA} \times \text{EF} \times \text{ED})] / (\text{BW} \times \text{AT})$$

onde:

I_n é o ingresso da SQI “n” por ingestão de alimentos, em miligramas por quilogramas dia (mg/kg.dia); IRA é a taxa de ingestão de alimentos, quilogramas por dia (kg/dia); ED é a duração da exposição, em anos (a); EF é a frequência da exposição, em dias por ano (d/a); BW é a massa corpórea, em quilogramas (kg); AT é o tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d); C_{alimento} é o concentração da SQI no alimento, em miligramas por quilograma (mg/kg).

3.6. Parâmetros exposicionais

Os parâmetros exposicionais são aqueles que descrevem as características do processo de exposição de um receptor a uma SQI proveniente de um determinado compartimento do meio físico contaminado, tais como, duração, frequência e tempo de permanência no local de exposição, área superficial da pele, taxas de contato, fração de alimentos consumidos que são produzidos na área de interesse, taxas de ingestão de solo e água e taxas de inalação, entre outros.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros exposicionais que devem ser utilizados para quantificação do ingresso utilizando a presente metodologia.

4. ANÁLISE DE TOXICIDADE

A análise de toxicidade tem como objetivo a identificação das características toxicológicas das substâncias químicas, bem como a identificação dos parâmetros toxicológicos que serão utilizados na interpretação dos possíveis efeitos adversos à saúde humana, associados a um evento de exposição de um receptor a uma SQI segundo um determinado cenário de exposição.

4.1. Perfil toxicológico

A avaliação do perfil toxicológico das SQI compreende a caracterização do tipo e da natureza dos efeitos adversos inerentes a essas substâncias, conside-

Tabela 1 - Parâmetros exposicionais

Fonte: Planilha de cálculo de risco CETESB (2013)

Variável	Descrição	Unidade	Trabalhadores industriais
ED	Duração da exposição	anos	25
ExpVida	Expectativa de Vida	anos	72
ATc	Tempo médio para efeitos carcinogênicos	dias	0
ATn	Tempo médio para efeitos não carcinogênicos	dias	0
BW	Massa corpórea	kg	70
ET	Tempo de Exposição para inalação de partículas e vapores do solo superficial	horas/dia	8
ET	Tempo de Exposição para contato dérmico com água subterrânea	horas/dia	2
ET	Tempo de Exposição para inalação de vapores em ambientes abertos	horas/dia	8
ET	Tempo de Exposição para inalação de vapores em ambientes fechados	horas/dia	8
ET	Tempo de Exposição durante recreação em água sup. - contato dérmico	horas/dia	0
ET	Tempo de Exposição durante recreação em água sup. -inalação	horas/dia	0
ET	Tempo de Exposição durante recreação em água sup. -ingestão	horas/dia	0
EF	Frequência de Exposição para Contato dérmico com solo superficial	dias/ano	290
EF	Frequência de Exposição para Contato dérmico com a água subterrânea	dias/ano	290
EF	Frequência da Exposição para recreação	dias/ano	0
EF	Frequência da Exposição	dias/ano	290
EV	Frequência de Eventos para contato dérmico com o solo	eventos/dia	1
IRs	Taxa de ingestão de solo	mg/dia	50
IRaesp	Taxa de inalação diária em ambientes fechados	m ³ /hora	1,2
IRaamb	Taxa de inalação diária em ambientes abertos	m ³ /hora	1,2
IRw	Taxa de ingestão diária de água	L/dia	1
IRrec	Taxa de ingestão de água durante a recreação na água superficial	L/hora	0
AF	Fator de aderência do solo na pele	mg/cm ² .evento	0,2
SA	Área superficial da pele disponível para contato dérmico - solo e água subterrânea	cm ²	2457
SArec	Área superficial da pele disponível para contato dérmico durante recreação na água superficial		
FI	Fração Ingerida da Fonte de Contaminação - Solo	-	1
FD	Fração da fonte em contato dérmico	-	1
THI	Quociente de Risco não Carcinogênico	-	1
TR	Risco Carcinogênico	-	1,00E-05

rando as diferentes vias e períodos de exposição e as doses nas quais os efeitos podem ocorrer. O principal objetivo dessa avaliação é identificar os possíveis órgãos alvo de ação e prováveis mecanismos pelos quais a substância em questão interage com o organismo humano, podendo causar efeitos nocivos.

Nessa avaliação, o impacto potencial das substâncias em questão na saúde humana é estimado, utilizando-se dados provenientes de estudos de toxicidade

com animais de experimentação (in vitro ou in vivo) e/ou de estudos clínicos ou epidemiológicos em humanos.

Os estudos de toxicidade em animais de experimentação compreendem uma série de cenários de exposição, variando de estudos de toxicidade aguda a estudos em longo prazo (exposição crônica). Dessa forma, é possível avaliar, além dos efeitos agudos e dos efeitos após a exposição repetida (sobre-aguda, sub-crônica e crônica), efeitos específicos como para a reprodução e para o desenvolvimento pré-natal, cancerígenos, neurotóxicos, genotóxicos, entre outros.

As informações necessárias para avaliação do perfil toxicológico das substâncias químicas de interesse devem ser obtidas a partir de banco de dados científicos internacionais de toxicologia, como *Integrated Risk Information System (IRIS)*, *Occupational Safety and Health Administration (OSHA)*, *United States Environmental Protection Agency (USEPA)*, entre outros.

4.2. Obtenção de doses de referência

As doses de referência são doses (saúde humana) ou concentrações (ambiente) de uma determinada substância, estabelecidas abaixo dos níveis que são conhecidos (ou supostos) por causarem efeitos adversos para a saúde humana.

Diversas agências internacionais desenvolvem esses valores para auxiliar na tomada de decisão para regulamentação em relação à exposição dos receptores industriais às substâncias químicas.

As doses de referência relacionadas à saúde são derivadas de informações obtidas em estudos epidemiológicos (em humanos) ou toxicológicos (em animais de experimentação), com a incorporação de diversos fatores de incerteza ou segurança, aplicados para garantir a proteção da saúde humana.

As doses de referência, relacionadas à exposição ambiental, são derivadas das doses de referência relacionadas à saúde e representam as concentrações das substâncias na água, no solo ou no ar, por exemplo, as quais o homem pode estar exposto, através de uma determinada via de exposição, durante um determinado período de tempo, sem sofrer efeitos adversos à saúde.

Para identificação das doses ou concentrações de referência mais apropriadas devem ser utilizadas as informações disponíveis em agências e organismos nacionais e internacionais, considerando as condições de exposição dos receptores, como duração e via de exposição. As fontes de informação incluem:

- Ministério do Trabalho e Emprego (Normas regulamentadoras);

- Ministério da Saúde;
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA;
- *Agency for Toxic Substances & Disease Registry* – ATSDR;
- *United States Environmental Protection Agency* – US EPA;
- *National Council on Radiation Protection and Measurements* – NCRP;
- *Food and Drug Administration* – FDA;
- *Occupational Safety and Health Administration* – OSHA;
- *National Institute for Occupational Safety and Health* – NIOSH;
- *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* – ACGIH;
- *European Food Safety Authority* – EFSA;
- *European Chemical Agency* – ECHA;
- *International Programme on Chemical Safety* – IPCS, entre outros.

Caso não seja possível identificar uma dose ou concentração de referência para determinada SQI, uma análise adicional é requerida, na qual um toxicologista deve revisar as informações disponíveis na literatura científica sobre a toxicidade da substância em questão, considerando as incertezas, com o objetivo de estabelecer essas doses.

5. CARACTERIZAÇÃO DO RISCO

O risco deve ser quantificado para SQI carcinogênicos e não carcinogênicos separadamente. O risco carcinogênico (Risco) representa a probabilidade do desenvolvimento do câncer no decorrer da vida de um receptor exposto (expectativa de vida de uma população), resultante da exposição a uma determinada Dose de Ingresso “I” de uma SQI “i” para um caminho de exposição “n”. O risco de câncer é adimensional e é expresso em notação científica. Por exemplo, um risco de 10^{-5} (1:100.000) indica que um indivíduo tem uma chance adicional em 100 mil chances de desenvolver câncer durante a sua vida, como resultado da exposição a SQI avaliada.

O risco não carcinogênico é avaliado pela comparação entre uma determinada Dose de Ingresso “I” de uma SQI “i”, e doses de referência (RfD) correspondentes a via de ingresso avaliada. O resultado desta comparação é expresso como o Quociente de Risco (QR). Um valor QR que ultrapassa a unidade (número um) sugere que a dose de ingresso é maior que a dose de referência, considerando o cenário de exposição e a SQI avaliados.

5.1. Quantificação do risco

A equação a seguir deve a ser utilizada para a quantificação do risco para efeitos carcinogênicos considerando um cenário de exposição e uma SQI (ATSDR, 2005; US EPA, 1989):

$$\text{Risco}_{in} = I_n \times SF_n$$

Risco _{in}	-	Risco carcinogênico para a SQI <i>n</i> para o cenário <i>i</i>
I _n	mg/kg.dia	Ingresso para a SQI <i>n</i>
SF _n	(mg/kg.dia) ⁻¹	Fator de carcinogenicidade da SQI <i>n</i>

A equação a seguir deve ser utilizada para a quantificação do risco para efeitos carcinogênicos considerando múltiplos cenários de exposição e uma SQI (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$\text{Risco}_{Ts} = \sum_{i=1}^p \text{Risco}_{SQIi}$$

<i>p</i>	-	Número de cenários possíveis
Risco _{Ts}	-	Risco carcinogênico Total para a SQI
Risco _{SQIi}	-	Risco carcinogênico no cenário <i>i</i> para a SQI

A equação a seguir deve ser utilizada para a quantificação do risco para efeitos carcinogênicos considerando um cenário de exposição e múltiplas SQI (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$\text{Risco}_{Tc} = \sum_{j=1}^q \text{Risco}_{SQIj}$$

q	-	Número de SQI possíveis
$Risco_{Tc}$	-	Risco carcinogênico Total para o cenário c
$Risco_{SQIj}$	-	Risco carcinogênico para a SQI j no cenário c

A equação a seguir, deve ser utilizada para a quantificação do risco para efeitos carcinogênicos considerando múltiplos cenários de exposição e múltiplas SQI (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$Risco_{Total} = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q Risco_{cenario, SQIj}$$

q	-	Número de SQI possíveis
p	-	Número de cenários possíveis
$Risco_{cenário i, SQIj}$	-	Risco carcinogênico para o cenário i e a SQI j

Para aplicação das equações anteriores as seguintes premissas devem ser atendidas:

- o risco é decorrente da exposição crônica;
- existe independência de ação toxicológica entre as SQI avaliadas;
- todas as SQI avaliadas produzem o mesmo efeito.

A equação seguinte deve ser utilizada para a quantificação do risco para efeitos não carcinogênicos considerando um cenário de exposição e uma SQI (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$QR_{in} = \frac{I_i}{RfD_n}$$

QR_{in}	-	Quociente de risco para a SQI n para o cenário i
I_n	mg/kg.dia	Ingresso para a SQI n
RfD_n	mg/kg.dia	Dose de referência da SQI n

A equação seguinte deve ser utilizada para a quantificação do risco para efeitos não carcinogênicos considerando múltiplos cenários de exposição e uma SQI (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$QR_{Ts} = \sum_{i=1}^p QR_{SQI\ i}$$

p	-	Número de cenários possíveis
QR_{Ts}	-	QR total para a SQI
$QR_{SQI\ i}$	-	QR no cenário i para a SQI

A equação seguinte, deve ser utilizada para a quantificação do risco para efeitos não carcinogênicos considerando um cenário de exposição e múltiplas SQI (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$QR_{Tc} = \sum_{j=1}^q QR_{SQI\ j}$$

Q	-	Número de SQI possíveis
QR_{Tc}	-	QR total para o cenário c
$QR_{SQI\ j}$	-	QR para a SQI j no cenário c

A equação seguinte deve ser utilizada para a quantificação do índice de risco para efeitos não carcinogênicos considerando múltiplos cenários de exposição e múltiplas SQI (ATSDR, 2005; USEPA, 1989):

$$IR = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q QR_{\text{cenário } i, SQI\ i}$$

Q	-	Número de SQI possíveis
P	-	Número de cenários possíveis
$QR_{\text{cenário } i, SQI\ j}$	-	Quociente de Risco para o cenário i e a SQI j

A equação apresentada deve ser utilizada somente na situação em que as substâncias possuam efeitos ou mecanismos de ação semelhantes no organismo exposto.

6. ANÁLISE DE INCERTEZAS

Em projetos de avaliação de risco à saúde humana em áreas contaminadas deve-se obrigatoriamente analisar as incertezas associadas à geração dos dados e informações, ao cálculo do ingresso e do risco, bem como as incertezas ligadas aos dados toxicológicos. A análise de incertezas deve ser desenvolvida visando estabelecer quais limitações estão presentes nos resultados da avaliação de risco, considerando análise das aproximações qualitativas/semiquantitativas/quantitativas que podem ter influenciado diretamente nos resultados finais da quantificação do risco.

Pode-se considerar que as incertezas ligadas a área de interesse estão associadas a dados, informações e interpretações obtidas durante a fase de investigação ambiental. Variações de valores dos parâmetros geológicos, pedológicos, hidrogeológicos, geotécnicos, hidrológicos, entre outros, podem configurar uma grande fonte de incertezas. Outra fonte de incerteza são os parâmetros exposicionais que são definidos com base nos princípios da prevenção e precaução, podendo desta forma indicar exposições fora da realidade da área de interesse. Outra fonte importante de incerteza é a variação dos valores adotados para os parâmetros utilizados no modelamento matemático de transporte e atenuação de contaminantes.

As incertezas ligadas à análise de toxicidade devem ser analisadas com base na descrição detalhada da metodologia adotada para obtenção dos parâmetros toxicológicos utilizados para o cálculo do risco. É também a análise de possíveis variações associadas a soma de riscos ou índices de perigo calculados para as SQI, considerando os cenários de exposição completos e potenciais.

Maiores detalhes sobre análise de incertezas podem ser obtidos na ABNT NBR 16209 (Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas).

7. GERENCIAMENTO E COMUNICAÇÃO DO RISCO

Comunicação de risco à saúde é a maneira pela qual os tomadores de decisão se comunicam com várias partes interessadas sobre a natureza e o nível de risco, bem como os controles e ações que serão adotadas para mudar esse nível (ATSDR, 2005).

O propósito da comunicação de risco é ajudar no planejamento e transmissão dos resultados da avaliação de risco, de maneira que efetivamente suporte as decisões do gerenciamento de risco, isto é, para que as decisões de gestão de risco, tanto cumpram as metas estabelecidas com base na quantificação do risco,

quanto gere um nível satisfatório de conforto e confiança para as partes interessadas na utilização da área de estudo.

Estratégias de comunicação de risco são fundamentais para o desenvolvimento da confiança entre as várias partes interessadas e a comunidade. A comunicação do risco pode, em alguns casos, anteceder o estudo de avaliação de risco à saúde humana em si (GALVÃO; GUMARÃES; TEIXEIRA, 2012).

Nesse contexto, deve-se envolver a comunidade, estabelecer e manter relacionamentos, trabalhar em rede com outros parceiros (por exemplo, agências governamentais, organizações não governamentais, autoridades, mídia, entre outros). Estes são elementos fundamentais da estratégia de comunicação e gerenciamento de risco.

Conforme descrito por ATSDR (2005), a adaptação de comunicação para a diversidade cultural dos diferentes grupos sociais interessados na área de interesse é importante, pois pode ajudar a estabelecer a confiança necessária para completar uma avaliação de risco que atenda todas as necessidades das partes interessadas e da comunidade (ATSDR, 2005).

7.1. Definição da estratégia para comunicação do risco

O manual de avaliação à saúde pública da ATSDR (2005), sugere que o planejamento para implementação da estratégia de comunicação de risco deve considerar as seguintes ações:

- planejamento das apresentações públicas dos resultados da avaliação de risco: informar, educar, melhorar o entendimento sobre o processo técnico aplicado e resultados encontrados, bem como a resolução de problemas de cooperação e resolução de conflitos entre as partes interessadas e a comunidade;
- planejamento do trabalho com a mídia: estabelecer o correto canal de informações, que seja claro, honesto e direto, evitando desta forma distorções no processo de comunicação de risco.

Sempre, em processos de comunicação de risco, deve ser formado um comitê de gerenciamento e comunicação de risco, o qual terá por função as avaliações e priorizações das informações a serem comunicadas, bem como, o estabelecimento do planejamento, controle e monitoramento das estratégias de comunicação, visando formar canais claros e honestos com as populações de trabalhadores potencialmente expostas.

7.2. Apresentação de resultados da avaliação de risco

As estratégias de comunicação de risco devem considerar o significado da informação indicando claramente as informações para formar opiniões, tomar decisões e ações. Nesse momento deve ser desenvolvida uma rotina de apresentação de informações que possibilitem o entendimento e explicação dos riscos e incertezas potenciais de uma forma compreensível, clara e honesta.

Adicionalmente, a comunicação eficaz é também fornecer informações em uma linguagem compatível com a comunidade potencialmente exposta de maneira a diminuir ou extinguir as divergências relativas a classe social, língua, nível cultural e de escolaridade.

A abordagem descrita acima permitirá às partes interessadas uma melhor participação na gestão das decisões que possam influenciar no sucesso da implantação das diferentes alternativas de minimização do risco, extinção da exposição e monitoramento das populações potencialmente expostas.

A apresentação à população potencialmente exposta dos resultados da avaliação de risco visa tornar claro os riscos identificados, a forma de identificação destes riscos, as ações já desenvolvidas para o gerenciamento deste risco e o plano de ações e monitoramento futuro, de tal modo que, todos os envolvidos possam estabelecer um caminho colaborativo e de comunicação clara, honesta e tecnicamente defensável.

Ao desenvolver a apresentação dos resultados da avaliação de risco, devem ser consideradas as seguintes questões:

- o que a comunidade já sabe?
- esta informação é factual?
- o que a comunidade quer saber?
- o que a comunidade precisa saber?
- a informação pode ser mal interpretada?

No desenvolvimento da campanha de comunicação do risco ao público, devem ser consideradas somente três mensagens principais, pois muitas mensagens primárias podem distorcer o foco da campanha de comunicação. Estas questões devem, obrigatoriamente, ser testadas junto aos membros do comitê de gerenciamento e comunicação do risco antes de comunicá-las às populações potencialmente expostas. Isso irá garantir que as mensagens irão atingir o objetivo correto, claramente e sem distorções, evitando dessa forma, objeções da comunidade, as quais os tomadores de decisão não podem antecipar. Também

é importante garantir que as mensagens estejam alinhadas com a cultura da comunidade que as receberá e estejam corretamente adaptadas às necessidades linguísticas das populações potencialmente expostas.

Ao desenvolver as mensagens de comunicação de risco, o responsável técnico pela comunicação deve: (1) revisar as preocupações do público alvo, (2) se atentar a QUEM, O QUE, COMO, QUANDO, ONDE e PORQUE, e (3) desenvolver mensagens que são consistentes com os resultados da avaliação de risco e suas ações.

A credibilidade do processo de comunicação e gerenciamento do risco deve ser reforçada pelo grau que o técnico responsável pela comunicação de risco identifica, antecipa e demonstra empatia com as preocupações específicas de seu público(s), que devem incluir:

- preocupações com a saúde;
- preocupações de segurança;
- preocupações ambientais;
- preocupações econômicas;
- preocupações estéticas;
- preocupações do estilo de vida/culturais;
- preocupações de justiça/patrimônio;
- preocupações de confiança e credibilidade;
- preocupações do processo/valor (por exemplo, quem toma as decisões e como);
- preocupações de gestão de risco.

Para o desenvolvimento de uma apresentação clara, objetiva e correta é fundamental o mapeamento do perfil dos principais membros do público alvo, a quem eles confiam e coletam a informação (esses membros devem fazer parte do conselho de comunicação e gerenciamento do risco), quais são suas atitudes e percepções prevalecentes, e quais preocupações e inquietações motivam suas ações.

É importante comunicar claramente as informações técnicas, científicas e incertezas associadas aos processos de avaliação de risco:

- fornecer todas as informações possíveis, o mais rapidamente possível;
- comunicar quando há progresso;

- manter o seu relacionamento com a comunidade;
- ser honesto sobre o que você não conhece;
- explicar como irá trabalhar em conjunto para encontrar as respostas;
- ajudar a população potencialmente exposta a compreender o processo por trás de suas descobertas;
- evitar siglas e jargões;
- considerar cuidadosamente as informações que são necessárias e
- usar quadros de referência familiar ao qual o público pode se relacionar.

Devem ser identificados os diferentes canais de comunicação, os quais devem ser escolhidos com base nas características do público alvo e das populações potencialmente expostas, considerando os seus valores, preocupações e percepções.

A determinação dos melhores canais para sua mensagem depende da compreensão de quando usar cada ferramenta e saber como a comunidade prefere receber a informação. Os principais canais de comunicação incluem:

- Apresentações, discursos para grupos públicos:
 - o Benefícios: oferece ao público uma chance de perguntar; atinge muitas pessoas ao mesmo tempo.
 - o Limitações: se mal apresentado, pode distorcer a percepção da comunidade; pode não mostrar as preocupações individuais; pode tornar-se argumentativa ou de confronto.
- Sessões públicas: reunião informal onde o público pode conversar com o pessoal para ter uma base.
 - o Benefício: permite conversa um a um, ajuda a construir confiança e harmonia.
 - o Limitações: se mal encaminhada e estruturada pode passar informações distorcidas e não homogêneas.
- Pequenas reuniões do grupo: partilha de informações com membros da comunidade interessados e funcionários do governo.
 - o Benefício: permite duas vias de interação com a comunidade.
 - o Limitações: pode exigir mais tempo para chegar e atingir apenas algumas pessoas e pode ser percebido por grupos comunitários como um

esforço para limitar atendimento. Nesse caso, a informação precisa ser idêntica ou o técnico responsável pela comunicação do risco pode ser acusado de contar histórias diferentes para diferentes grupos.

- Resumos: pode ser realizado com funcionários-chave, representantes da mídia e líderes comunitários; em geral, não aberto ao público.
 - o Benefício: permite que os indivíduos chave questionem a avaliação de risco antes da liberação de informações públicas.
 - o Limitações: não deve ser a única forma de comunicação; sentimentos ruins podem surgir se alguém sente que foi deixado de fora da lista de convidados.
- *Mailings*: envia informações por e-mail para contatos importantes e preocupados / envolvidos com a comunidade.
 - o Benefício: entrega de informações de forma rápida; pode exigir menos planejamento do que uma reunião.
 - o Limitação: nenhuma oportunidade para *feedback*.
- Exposições: exibição visual para ilustrar questões de saúde e ações propostas.
 - o Benefícios: cria impacto visual.
 - o Limitações: ferramenta de comunicação de via única, sem oportunidade para a comunidade interagir.
- Fichas informativas: para introduzir novas informações.
 - o Benefício: breve resumo dos fatos e questões; proporciona base para informações discutidas durante uma reunião.
 - o Limitações: via única de comunicação; precisa ser bem escrito e compreensível.
- *Newsletter*: Informar comunidade das atividades em curso e os resultados.
 - o Benefício: explica resultados; fornece informações básicas.
 - o Limitações: pode produzir efeito contrário se a comunidade e membros não entendem ou interpretam erroneamente o conteúdo.
- *Press release*: Declaração para os meios de comunicação para divulgar informações para um grande número de membros da comunidade.
 - o Benefício: atinge grande público de forma rápida e de baixo custo.
 - o Limitações: podem excluir detalhes de possível interesse para o público; pode concentrar atenção desnecessária sobre um assunto.

- Reuniões Públicas: Grandes reuniões abertas ao público, onde especialistas apresentam informações e respondem às perguntas e membros da comunidade fazem perguntas e comentários.
 - o Benefício: permite à comunidade expressar preocupações e às agências apresentar informações.
 - o Limitações: pode intensificar os conflitos, ao invés de resolver controvérsias. Apresentações requerem um equilíbrio cuidadoso para transmitir mensagens-chave e evitar uma série de armadilhas.

7.3. Planejamento do trabalho com a mídia

A mídia deve ser considerada como uma fonte primária de informações sobre os riscos quantificados na avaliação de risco, configurando meios de comunicação eficazes de muitos benefícios, complementando os esforços de comunicação.

A mídia deve ser utilizada como ferramenta para transmissão de notícias que passem credibilidade, para implantação das diferentes alternativas de minimização do risco, extinção da exposição e monitoramento das populações potencialmente expostas. A cobertura da imprensa deve informar as pessoas sobre questões inerentes ao processo de avaliação de risco à saúde humana e ajudá-los a entender o processo de gerenciamento do risco.

Sendo assim, deve ser estabelecido um canal claro, honesto e hábil para as relações com a mídia visando evitar que a comunicação e o gerenciamento de risco dissipem rumores, respondam às críticas, não cause polêmica, e até mesmo transforme a adversidade em vantagem. A cobertura da imprensa é fundamental para engajar a atenção dos tomadores de decisão e ganhar o apoio de líderes de opinião sempre com base em informações claras e honestas.

É fundamental para que a mídia consiga fazer uma comunicação clara e honesta, que o conselho de comunicação e gerenciamento de risco forneça informações adaptadas às necessidades de cada tipo de mídia, tais como gráficos e outros recursos visuais, bem como material de estudo técnico e científico.

Caso a relação com a mídia seja crítica, deve ser estabelecido um centro de informação, o qual pode configurar uma maneira eficaz de gerar materiais disponíveis para a imprensa e ao público em geral.

Um dos principais fatores de insucesso da comunicação e gerenciamento do risco em uma área contaminada é a falta de entendimento e alinhamento

técnico por parte da mídia, das informações passadas pelo conselho de comunicação e gerenciamento de risco. Sendo assim, é fundamental que sejam observadas algumas regras para minimizar a falta de entendimento e maximizar a clareza das informações a serem passadas, a saber:

- quando um repórter solicitar informações sobre a contaminação e o processo de gerenciamento ambiental da área de interesse, certificar-se quanto ao nome e filiação de mídia. Se a solicitação do repórter for clara ou se a consulta do repórter causou algum desconforto, decline de uma forma honesta de continuar a conversa e informe que para uma explicação clara o conselho de comunicação e gerenciamento de risco deve ser acionado;
- repórteres estão muitas vezes sob pressão de prazos, mas você pode ter tempo suficiente para responder de maneira eficaz, clara e honesta, não se sentindo pressionado com comentários precipitados que podem distorcer o processo de comunicação do risco associado a contaminação e ao gerenciamento ambiental da área de interesse;
- não hesitar em pedir mais informações sobre a demanda do repórter antes de responder a um pedido de uma entrevista. É fundamental que neste caso o conselho de comunicação e gerenciamento do risco seja acionado e toda a informação transmitida em entrevista esteja alinhada com a estratégia de comunicação previamente definida pelo conselho, e seja clara, honesta e auxilie as partes interessadas no entendimento do que está sendo desenvolvido para mitigação dos riscos, controle ou extinção da exposição e gerenciamento da contaminação; quando for participar de uma entrevista, esta deve ser realizada pessoalmente e deve sempre ser gerada uma documentação formal que será submetida ao conselho de comunicação e gerenciamento do risco;
- os comunicados à imprensa devem ser direcionados a publicação de informações técnicas do processo de avaliação e gerenciamento do risco e que tenham interesse para as partes interessadas, comunidade e populações potencialmente expostas.

7.4. Monitoramento do trabalho com a mídia

Deve ser estabelecido um programa de monitoramento do processo de comunicação e gerenciamento do risco, visando acompanhar a evolução no nível de conscientização sobre a avaliação e gerenciamento de risco à saúde humana na área de interesse por parte dos envolvidos, comunidade e populações potencialmente expostas.

Os resultados do monitoramento da comunicação e gerenciamento do risco devem ser avaliados pelo conselho de comunicação e gerenciamento do risco e caso sejam identificadas distorções nesse processo, ações deverão ser tomadas visando o seu realinhamento.

O programa de monitoramento do processo de comunicação e gerenciamento do risco deve acompanhar:

- o cumprimento do plano de ações de gerenciamento do risco;
- possíveis distorções no entendimento das ações de gerenciamento do risco;
- interfaces com as partes envolvidas com a avaliação de risco;
- possíveis falhas de comunicação que levem a falta de clareza, honestidade e defesa técnica.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-1**: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 1: Avaliação preliminar. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-2**: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 2: Investigação confirmatória. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-2**: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 2: Investigação detalhada. Rio de Janeiro: ABNT, 2013a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16209**: Avaliação de risco a saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas. Rio de Janeiro: ABNT, 2013b.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO/IEC 17025**: Acreditação de laboratórios. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Public health assessment guidance manual**. Atlanta: ATSDR, 2005.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria N° 103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007**. Dispõe sobre o procedimento

para gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo: Cetesb, 2007. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/proced_gerenciamento_ac.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2012.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº 249, 30 dez. 2009. p. 81-84.

GALVÃO, R. A.; GUIMARAES, Y. B. T.; TEIXEIRA, C. E. A comunicação de riscos como instrumento de gestão ambiental. In: MORETTI, S. L. A.; PETARNELLA, L. (Org.). **Ensino e pesquisa em administração III**: os desafios da sustentabilidade educação ambiental e práticas sustentáveis. Itú: Ottoni Editora, 2012. p. 244-280.

GILBERT, R. O. **Statistical methods for environmental pollution monitoring**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987. p. 158-160.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Risk assessment guidance for superfund, volume I, human health evaluation manual (Part A), interim final**. Washington, DC.: USEPA, 1989. (EPA/ 540/1-89/003).

Seção II

Medidas aplicadas a planos de intervenção

Parte I - Medidas de restrição, isolamento e contenção



4

Medidas institucionais

Nestor Kenji Yoshikawa e
Alexandre Magno de Sousa Maximiano

1. MEDIDAS DE CONTROLE INSTITUCIONAL

Entende-se como medidas de controle institucional, todas as ações necessárias para a implementação de procedimentos normativos e aplicação da legislação ambiental, bem como ações que visam preservar o bem estar da população, minimizando os riscos relativos à saúde, integridade física e segurança e higiene ocupacional de receptores potencialmente expostos à contaminação associada a uma área contaminada. São consideradas, também, as ações visando dar respaldos para exercer o poder de polícia para que o bem ambiental seja preservado, de tal forma que as ações visando a reabilitação da área contaminada sejam executadas sob a fiscalização pública, tendo como diretriz a manutenção dos princípios da precaução e prevenção, minimizando o risco à saúde humana a níveis aceitáveis e a manutenção da ordem pública, obedecendo os ditames da legislação no âmbito das constituições municipais, estaduais e federais.

Silva et al. (2007) relatam que a utilização de controles institucionais é

importante na limitação dos riscos e para garantir que ações de planejamento do uso do solo e de engenharia sejam efetivas. Para selecionar os controles necessários devem-se avaliar adequadamente as características da área, identificando quais medidas legais ou administrativas podem ser adotadas, e quais seriam os responsáveis pelas mesmas, buscando logo de início um diálogo permanente que garantirá a segurança de sua aplicação.

De acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), a norma *Risk-Based Corrective Action* (ASTM, 2010) define o controle institucional como restrições legais de uso ou acesso a local para minimizar ou eliminar potenciais exposições a contaminantes. Dentre as restrições listadas por essa norma têm-se:

- a) restrição de uso: estabelecimento de áreas que possuam restrição para movimentação de solo, perfuração para poços, escavação do solo, bem como o cadastro e inscrição do imóvel (anotação na matrícula);
- b) restrição ao acesso: interdição da área, embargo de atividades, estabelecimento de zonas de restrição.

Já a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), considera instrumentos e ações que não envolvem engenharia, e sim controles de natureza administrativa e legais, que visa auxiliar e minimizar o potencial de exposição do ser humano à contaminação e proteger a integridade do processo de remediação. Visa também reduzir a exposição aos contaminantes, limitando o acesso ou o uso dos recursos naturais (solo e água) e estabelecer regras para uso e consumo na área contaminada. Estas restrições, com caráter preventivo, são classificadas para diferentes níveis de utilização do terreno (comercial, residencial, industrial, dentre outras).

As medidas de controle institucional são importantes no acompanhamento da utilização e da evolução da ocupação de uma área contaminada, bem como no estabelecimento de critérios para o gerenciamento e comunicação do risco, principalmente, em áreas que as medidas de remediação e engenharia não permitirão a sua utilização irrestrita.

O Plano Nacional de Contingência da USEPA considera os controles institucionais como suplementar as ações de engenharia e não podem ser unicamente adotadas para áreas contaminadas. Um exemplo de gerenciamento e comunicação do risco com base em medidas de controle institucional é a adoção, por parte da USEPA, de estudos baseados em consulta pública para orientar a adoção dos melhores mecanismos de controle institucional para proteção da

população afetada por uma área contaminada a ser reabilitada.

1.1. Definição e instrumentos de controle institucional

A USEPA (2010) define que os controles de engenharia visam conter e prevenir a exposição do receptor ao contaminante, e que as medidas de controle institucional são utilizadas no gerenciamento de longo prazo, identificando a necessidade dos diferentes tipos de controle de engenharia.

A USEPA (1989) apresenta como principais controles institucionais, o zoneamento de áreas, interdição/embargo da área, compromissos de restrições de uso, controle da área pelo poder público, averbação da contaminação no registro de imóveis.

A resolução CONAMA n° 420 cita no seu artigo 34, parágrafo único que as alternativas de intervenção para reabilitação de áreas contaminadas poderão contemplar, de forma não excludente, as seguintes ações:

- I - eliminação de perigo ou redução a níveis toleráveis dos riscos à segurança pública, à saúde humana e ao meio ambiente;
- II - zoneamento e restrição dos usos e ocupação do solo e das águas superficiais e subterrâneas;
- III - aplicação de técnicas de remediação; e
- IV - monitoramento (CONAMA, 2009).

No Relatório à Diretoria n° 001/2007/C/E, de 11/06/2007 – Processo 2/2006/321/P, na qual consta a resolução de diretoria da CETESB DD 103/2007, constam como medidas de intervenção o conjunto de ações a serem adotadas visando a reabilitação de uma área para o uso declarado, sendo uma delas as medidas de controle institucional (MCI).

Já a Lei n° 13.577 do Estado de São Paulo, que institui o gerenciamento de áreas contaminadas, no artigo 24, lista claramente todas as entidades e órgãos que deverão atuar como responsáveis nas ações do gerenciamento de áreas contaminadas. Os órgãos públicos que devem ser notificados para providências, que vai desde o cadastramento, no órgão ambiental, secretária da saúde, cartório imobiliário, prefeituras municipais e departamento de águas (SÃO PAULO, 2009).

No Decreto n° 59.263 de 05/06/2013, que regulamenta a Lei n° 13.577 de 2009, define as medidas de controle institucional como ações, implementa-

das em substituição ou complementarmente às técnicas de remediação, visando afastar o risco ou impedir ou reduzir a exposição de um determinado receptor sensível aos contaminantes presentes nas áreas ou águas subterrâneas contaminadas, por meio da imposição de restrições de uso, incluindo, entre outras, ao uso do solo, ao uso de água subterrânea, ao uso de água superficial, ao consumo de alimentos e ao uso de edificações, podendo ser provisórias ou não. Este mesmo decreto formaliza que para a elaboração do Plano de Intervenção poderão ser admitidas as medidas de remediação para tratamento e para contenção dos contaminantes, medidas de controle institucional e medidas de engenharia (SÃO PAULO, 2013).

Algumas medidas de controle institucional podem ser consideradas prioritárias para evitar a exposição de receptores a uma contaminação. Nesse caso, estas podem ser classificadas como medidas imediatas de controle ou medidas emergenciais, dentre as quais podemos destacar:

- restrição do acesso à área contaminada para prevenção de contato direto;
- restrição ao uso de água subterrânea como água potável ou para irrigação;
- restrição do uso da área para agricultura ou para a horti-fruticultura;
- bombeamento de contaminantes em fase livre no aquífero;
- medidas de combate ao risco de explosão e incêndio (por exemplo, instalação de detectores ou dispositivos de ventilação);
- interdição ou isolamento em caso de perigo de queda ou deslizamento (por exemplo, cercado); e
- cobertura provisória para evitar a infiltração de água de precipitação.

Em certos casos, poderá ser necessária a execução de medidas emergenciais, para eliminação ou controle de um perigo iminente à saúde pública, à saúde dos trabalhadores, aos sistemas de serviços públicos ou à proteção de mananciais ou áreas especialmente protegidas. Nesses casos, o responsável legal deve adotar todas as medidas necessárias para remoção do perigo imediato, independentemente da anuência prévia do órgão de controle, notificando todas as autoridades públicas e concessionárias de serviços públicos sobre as medidas tomadas.

Para que uma medida de controle institucional seja eficiente na garantia do controle da exposição de um receptor a uma contaminação, é fundamental que essa seja formalmente comunicada de maneira detalhada ao órgão ambiental competente, justificando a sua necessidade com base em fundamentos técnicos

obtidos na etapa de avaliação de risco à saúde humana, e indicando sua localização por meio de coordenadas geográficas, bem como estabelecendo o período de vigência e quem será responsável pelo monitoramento de sua eficiência.

A Figura 1 apresenta um exemplo de medida de controle institucional do tipo restrição de uso da água subterrânea. Esta medida é adotada sempre que é identificado na etapa de investigação detalhada e avaliação de risco que existem concentrações de substâncias químicas de interesse na água subterrânea acima dos padrões de potabilidade para ingestão humana ou quando ocorre risco acima dos limites aceitáveis para contato dérmico com água contaminada. Nesse caso deve ser definido um perímetro de restrição de acesso a este recurso, o qual servirá de base para o gerenciamento e comunicação do risco, bem como para o monitoramento da eficiência da medida de controle institucional imposta.

1.2. Comunicação

De maneira geral, sempre que uma medida de controle institucional seja estabelecida para uma área contaminada ou reabilitada para um uso pretendido, deve ser estabelecido um processo de comunicação formal, visando dar ciência a todos os proprietários das áreas adjacentes, aos departamentos de saúde estadual e municipal, aos órgãos responsáveis pela outorga de captação e uso de águas subterrâneas, aos departamentos municipais responsáveis pelos alvarás de construção, a delegacia regional do trabalho, as companhias concessionárias de serviços públicos (gás, luz, telefone, redes de águas e esgotos e redes águas pluviais, etc.), e aos municípios nos quais as medidas controle institucional estejam localizadas.

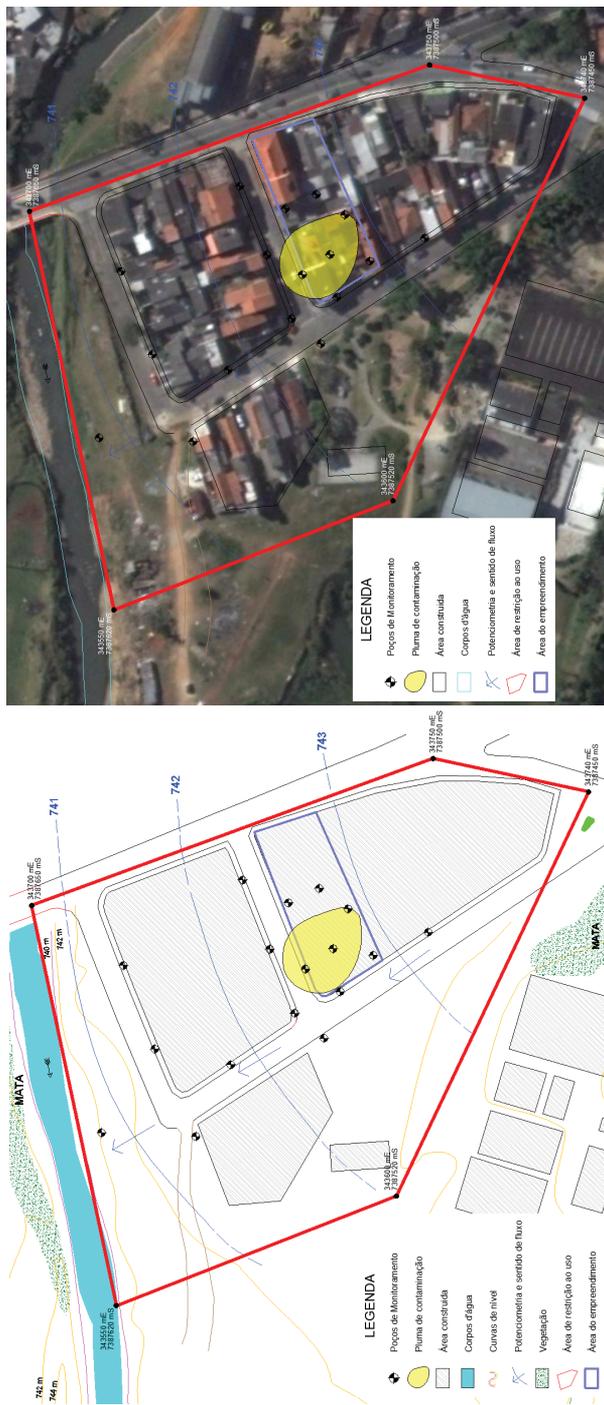
No CONAMA nº 420, no seu Art. 37, os órgãos ambientais competentes ficam obrigados a fazer comunicação formal às partes envolvidas, da existência de uma área contaminada ou reabilitada. Assim todas as “instituições” que direta ou indiretamente estão relacionadas participam necessariamente no processo, criando procedimentos que culminam em ações a serem introduzidas como controles institucionais (CONAMA, 2009).

2. MEDIDAS DE ENGENHARIA

Conforme definido no decreto nº 59.263 da Lei 13.577 do Estado de São Paulo, medidas de engenharia são ações baseadas em práticas de engenharia, com a finalidade de interromper a exposição dos receptores, atuando sobre os caminhos de migração dos contaminantes. Sendo assim, estas ações envolvem a investigação, dimensionamento, projeto, implantação, gerenciamento e monitoramento de ati-

Figura 1 - Exemplo de medida de medida de controle institucional

Fonte: elaborado pelos autores



vidades como escavação, recobrimento, encapsulamento, impermeabilização, pavimentação, controle de intrusão de vapores, instalação de equipamentos de controle, entre outras obras de engenharia, que possam ser utilizadas para minimizar a níveis aceitáveis ou extinguir a exposição de um receptor a substâncias químicas de interesse que apresentaram risco a saúde humana acima do nível aceitável, presentes em uma área contaminada (SÃO PAULO, 2009; 2013).

Uma medida de engenharia visa tão somente, diferente de medidas de remediação, o controle e mitigação da exposição dos receptores potencialmente expostos em uma área contaminada. Estas medidas não têm como objetivo a redução da massa do contaminante nos compartimentos de interesse do meio físico que apresentaram concentrações de substâncias químicas de interesse acima das concentrações máximas aceitáveis (CMA). A redução de massa dessas substâncias será objetivo das medidas de remediação.

Neste contexto, a reabilitação de uma área contaminada poderá ser realizada a partir da conjugação de medidas de remediação para redução de massa, medidas de controle institucional e medidas de engenharia para controle da exposição, todas elas detalhadas tecnicamente no plano de intervenção desenvolvido especificamente para a área a ser reabilitada.

Adicionalmente, antes da adoção somente de uma medida de engenharia, é fundamental que seja desenvolvida uma análise técnica, econômica e financeira que comprove a inviabilidade da medida de remediação para remoção de massa, considerando sempre o mesmo cenário de exposição para os dois tipos de medidas.

Toda medida de engenharia deve ser detalhadamente dimensionada antes de sua implantação. Estas medidas, por envolverem o controle da exposição, devem ser espacialmente localizadas na área contaminada, estabelecendo-se sua relação física com as plumas de contaminação no meio físico, com os pontos de exposição dos receptores potencialmente expostos e com os pontos de monitoramento de sua eficiência ao longo do tempo.

É fundamental que o responsável legal apresente ao órgão ambiental competente no plano de intervenção, o cronograma de implantação e quais serão as ações que garantirão a manutenção da medida de engenharia proposta ao longo do período de sua aplicação. Nesse cronograma devem estar previstos no mínimo o detalhamento das etapas de obras de implantação, operação e monitoramento da medida. Caso etapas adicionais, necessárias para o dimensionamento e projeto da medida de engenharia, ainda não tenham sido executadas no momento da apresentação do plano de intervenção, estas devem constar no

cronograma. Nesse caso, se após a execução das etapas de dimensionamento e projeto, a medida de engenharia for redimensionada, o plano de intervenção deverá ser revisado e reapresentado para o órgão ambiental competente.

Toda medida de engenharia deve ser acompanhada de um plano detalhado de monitoramento de sua eficiência. Devem ser considerados pontos de conformidade a serem monitorados ao longo de sua operação, bem como os parâmetros físicos, físico-químicos e ambientais que devem ser acompanhados para avaliação de seu desempenho. Esse acompanhamento deverá ser reportado ao órgão ambiental competente e sua periodicidade e conteúdo técnico devem estar previstos no plano de intervenção da área a ser reabilitada.

É aconselhável que antes da implantação de uma medida de engenharia para promover a reabilitação de uma área contaminada, essa seja formalmente aprovada pelo órgão ambiental competente, haja visto que este tipo de medida pode estar diretamente associado à dinâmica de ocupação futura dessa área, configurar uma obra perene ao longo de todo o período de sua ocupação e por não necessariamente promover a redução de massa do contaminante no meio físico.

Um exemplo seria a impermeabilização ou pavimentação de uma área com solo superficial contaminado que servirá para estacionamento em um condomínio residencial a ser construído. Nesse caso essa seria uma medida de engenharia que deverá ser eficiente para a extinção da exposição dos usuários do estacionamento ao solo superficial contaminado e durar durante todo o período de existência do condomínio residencial, já que esta medida não promoverá a redução de massa desta contaminação. Nesse caso, é aconselhável que o órgão ambiental competente esteja de acordo com as premissas de projeto, monitoramento e garantias técnicas de eficiência desta medida de intervenção do tipo engenharia.

Também deve estar previsto que alterações no uso futuro da área contaminada podem implicar em mudanças nos cenários de exposição inicialmente previstos na época do dimensionamento de uma medida de engenharia. Logo, nesse caso, essa medida deve ser redimensionada e novo plano de intervenção deve ser submetido para aprovação do órgão ambiental competente. Um exemplo seria um sistema de controle de intrusão de vapores dimensionado para um determinado prédio comercial. Caso ocorram expansões ou mudanças estruturais neste prédio, essas podem implicar em mudanças nos cenários de exposição, o que pode acarretar na

necessidade de redimensionamento do sistema de controle de intrusão de vapores.

2.1. Escolha das medidas de engenharia

Como descrito anteriormente, medidas de engenharia visam o controle (mitigação ou extinção) da exposição de receptores a uma ou mais substâncias químicas de interesse estudadas da etapa de avaliação de risco e presentes em uma área contaminada. Sendo assim, essas não têm como objetivo primário a redução de massa destas substâncias nos compartimentos do meio físico de interesse para o gerenciamento da contaminação. Essa premissa, associada à análise criteriosa das concentrações máximas aceitáveis (CMA) definidas na avaliação de risco a saúde humana e padrões legais aplicáveis (PLA) à área (padrão de potabilidade, por exemplo), deve ser observada no processo de escolha das medidas de engenharia.

Deve-se entender que no caso em que medidas de engenharia forem adotadas, o responsável legal deverá assegurar sua manutenção para o fim a que se destinam, enquanto permanecer o uso proposto para a área ou a contaminação detectada. Sendo assim, em alguns casos, o custo operacional e de monitoramento de uma medida de engenharia pode superar o custo operacional e de monitoramento de uma medida de remediação.

Em alguns casos, deve-se considerar a escolha de técnicas de remediação por contenção, associadas ou não a medidas adicionais de engenharia e remediação. Isso pode ocorrer quando uma fonte primária de contaminação deve ser contida para que a reabilitação da área seja viável, no caso da impossibilidade de sua remoção. Essa estratégia deve ser previamente aprovada pelo órgão ambiental competente. Deve-se considerar ainda que os contaminantes a serem contidos fisicamente devem ter baixa mobilidade ou serem degradáveis em curto prazo.

No Estado de São Paulo, por força do decreto nº 59.263, técnicas de remediação por contenção, isoladamente ou associadas a medidas de controle de engenharia ou institucionais, devem ser acompanhada da apresentação de garantias técnicas e financeiras para o funcionamento do sistema por longo período (máximo de 30 anos ou uma geração).

Neste contexto, é fundamental que sejam avaliados para as medidas de engenharia, de remediação e institucionais, os parâmetros indicadores da eficiência técnica, dos custos (design, implantação, operação, monitoramento e seguros) e da eficiência ambiental para que se possa estabelecer o melhor equilíbrio econômico-financeiro.

Para toda medida de engenharia do plano de intervenção é necessário que seja apresentado os seguintes itens de projeto:

- resultados dos testes desenvolvidos para o dimensionamento;
- memorial descritivo;
- memorial de cálculo;
- dimensionamento e especificação de linhas, bombas, tanques, entre outros;
- plantas do *layout* das instalações da medida de engenharia;
- planta com a pluma mapeada conforme critério adotado pelo órgão ambiental competente, mapa de risco referente ao cenário de exposição de interesse e área de influência da medida de engenharia;
- seções contendo o esquema da ocupação da área, a distribuição espacial da contaminação e a localização da medida de engenharia;
- isométrico das instalações da medida de engenharia, quando aplicável;
- quadro de quantitativos de das instalações e equipamentos;
- pontos de conformidade para o monitoramento da eficiência da medida de engenharia;
- especificação técnica do monitoramento da eficiência da medida de engenharia;
- cronograma detalhado.

A lista acima poderá ser acrescida por exigências do órgão ambiental competente que irá avaliar o plano de intervenção desenvolvido para área a ser reabilitada.

REFERÊNCIAS

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites**. ASTM, 2010. (ASTM E1739-95-2010-e1)

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº 249, 30 dez. 2009. p. 81-84.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 8 jul. 2009.

SÃO PAULO (Estado). Decreto Estadual nº 59.263, de 5 de junho de 2013. Regula a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 6 jun. 2013.

SILVA, F. A. N.; NETO, J. D. G.; MASET, R. B. G.; GLOEDEN, E.; CUNHA, R. A utilização de controles institucionais como instrumento de revitalização de áreas contaminadas: um estudo de caso de base de armazenamento de combustíveis na Cidade de São Paulo. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE REMEDIAÇÃO E REVITALIZAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS, 5., 2007, São Paulo. **Apresentações...** São Paulo: Instituto Ekos Brasil e GZT / Agência Alemã de Cooperação Técnica, 2007.. Disponível em: <http://www.ekos-brasil.org/seminario/default.asp?site_Acao=mostraPagina&paginaId=324>. Acesso em: 4 out. 2013.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Engineering controls on brownfields information guide**: how they work with institutional controls; the most common types used; and an introduction to costs. Washington, DC.: USEPA, 2010. (EPA-560-F-10-005).

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Risk assessment guidance for superfund, volume I, human health evaluation manual (Part C), interim final**. Washington, DC.: USEPA, 1989. (EPA/ 540/1-89/003).

Seção II

Medidas aplicadas a planos de intervenção

Parte II - Medidas de remediação



5

Investigação para remediação

Alexandre Magno de Sousa Maximiano
e Sandra Lúcia de Moraes

De acordo com o Decreto nº 59.263 de julho de 2013, as medidas de remediação são um conjunto de técnicas aplicadas em áreas contaminadas, divididas em (SÃO PAULO, 2013):

- técnicas de tratamento: destinadas à remoção ou redução da massa de contaminantes;
- técnicas de contenção e isolamento: destinadas a prevenir a migração dos contaminantes.

A investigação para remediação tem como finalidade oferecer subsídios para a concepção e detalhamento de um projeto de remediação, que seja tecnicamente adequado, legalmente cabível e economicamente viável, para cada situação de contaminação, visando prevenir danos presentes ou futuros ao meio ambiente, à saúde humana e segurança pública (CETESB, 2013).

A Resolução Conama nº 420 (CONAMA, 2009) define remediação como sendo uma das medidas de intervenção para reabilitação de área contaminada,

que consiste em aplicação de técnicas, visando a remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes, com o intuito de atingir um risco tolerável para o uso declarado ou futuro da área.

As tecnologias de remediação podem ser definidas de acordo com o processo de tratamento, tais como (EUGRIS, 2013):

- biológico;
- físico-químico;
- solidificação/estabilização;
- térmico.

As tecnologias de remediação também podem ser classificadas segundo o local de sua aplicação de três maneiras:

- na área onde ocorre a contaminação (*on site*), sem a remoção física do meio contaminado (*in situ*);
- na área onde ocorre a contaminação (*on site*), com a remoção física do meio contaminado (*ex situ*);
- fora da área onde ocorre a contaminação (*off site*).

Nesse guia, a investigação para remediação é definida como uma das etapas do plano de intervenção, voltada para dar subsídios à concepção e detalhamento de um projeto de remediação, considerando o levantamento de dados específicos da área contaminada, testes em laboratório e piloto em campo, bem como o estudo de viabilidade técnica, econômica e ambiental das tecnologias a serem empregadas para redução de massa da contaminação, visando a minimização do risco calculado a níveis aceitáveis.

1. TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

Ao longo das últimas décadas, o mercado brasileiro de gerenciamento de áreas contaminadas tem experimentado avanços significativos na utilização de tecnologias consagradas de remediação de áreas contaminadas, bem como o desenvolvimento e utilização de tecnologias inovadoras para essa finalidade.

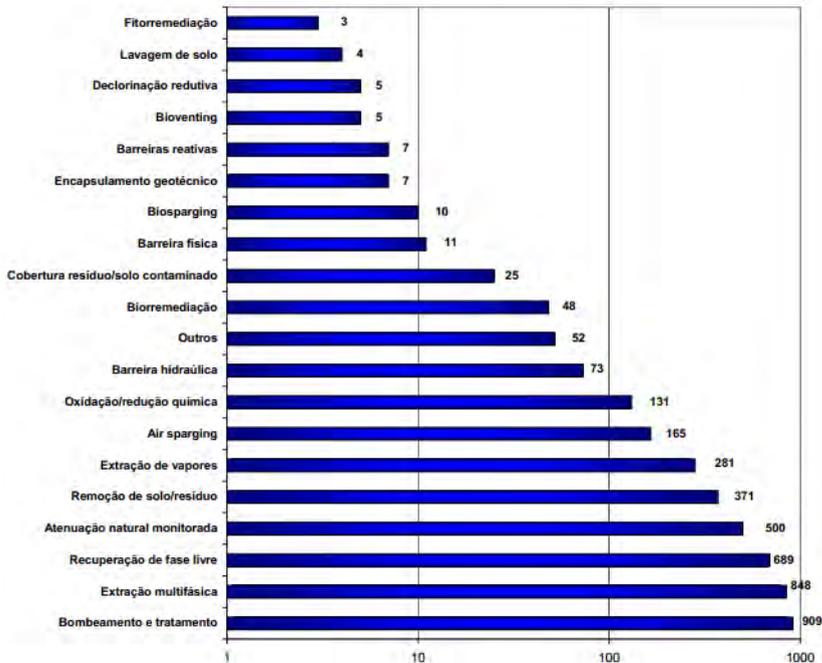
O surgimento de novas demandas ambientais por parte da população, o contínuo aumento das exigências dos órgãos ambientais estaduais e municipais, o surgimento de legislação específica para o tema de áreas contaminadas e, por fim, mas não menos importante, o aumento da conscientização da sociedade

relativa a esse tema, indica a necessidade de inovação tecnológica e buscas de diferentes alternativas para reabilitação de áreas contaminadas.

Historicamente, tecnologias de remediação estavam tradicionalmente associadas à contenção, escavação e tratamento *off-site* do meio contaminado, como por exemplo escavação de solo contaminado e destinação para aterros ou co-processamento em fornos de cimento. A partir do início da década de 80 nos Estados Unidos e após a primeira metade da década de 90 no Brasil, as tecnologias de remediação *in situ* se tomaram cada vez mais utilizadas para remoção de massa de contaminantes em áreas contaminadas. Técnicas como bioestimulação, bioaugmentação, fitorremediação, *soil vapor extraction*, *air sparging*, extração multifásica (*multi-phase extraction*), dessorção térmica, oxidação e redução química, barreiras reativas, entre outras, têm sido amplamente utilizadas para esse fim. A Figura 1 apresenta um gráfico com todas as técnicas de remediação aplicadas para a reabilitação das áreas contaminadas declaradas até dezembro de 2012 no cadastro de áreas contaminadas da CETESB.

Figura 1 - Técnicas de remediação declaradas no cadastro de áreas contaminadas da CETESB

Fonte: adaptado de CETESB (2012)



Pode-se destacar o controle/remoção da fonte primária de contaminação e o nível de detalhe da investigação da área a ser reabilitada como os dois fatores principais para o sucesso da aplicação de técnicas de remediação.

A eficiência de uma técnica de remediação *in situ* pode ser substancialmente afetada quando essa é aplicada na presença de fonte primária de contaminação ativa. Sendo assim, no momento da implantação e operação de uma técnica de remediação, o aporte das substâncias químicas de interesse para remediação deve estar controlado para que a redução de massa dessas substâncias no meio físico seja efetiva. Em alguns casos, as fontes primárias podem ser removidas, em outros casos, elas podem ser contidas, sempre considerando medidas de engenharia como escavação de solo, retirada de tanques subterrâneos, encapsulamento de resíduos, inertização, troca de equipamentos danificados, manutenção de utilidades subterrâneas, ou qualquer outra ação que promova a extinção do aporte de contaminação para o meio físico.

A avaliação das opções disponíveis para remediação depende diretamente do nível de detalhe das informações sobre a área a ser reabilitada. Informações sobre o meio físico (que contém contaminantes e que possam influenciar seu comportamento) e a distribuição espacial da contaminação nos diferentes compartimentos contaminados, bem como uso passado, atual e futuro da área devem ter um nível de detalhamento suficiente para que a técnica de remediação proposta seja avaliada adequadamente.

O sucesso da etapa de remediação dependerá do nível de qualidade técnica das etapas de avaliação preliminar, investigação confirmatória, investigação detalhada e avaliação de risco a saúde humana, bem como dos testes de laboratório e piloto de campo desenvolvidos para avaliar as técnicas a serem empregadas.

O Quadro 1 apresenta resumidamente uma adaptação do levantamento de tecnologias de remediação que foi preparado pelo U.S. Department of Defense Environmental Technology Transfer Committee (DOD ETTC, 1994) e CLARINET (2002). Apesar do documento ter sido elaborado em 1994, as tecnologias ali abordadas foram desenvolvidas e vêm continuamente sendo estudadas e aperfeiçoadas, como opção de aplicação nos diferentes meios físicos, bem como, com grande poder ação sobre uma ampla gama de contaminantes.

Quadro 1 - Tecnologias de remediação

Fonte: Adaptado de DOD ETTC (1994); CLARINET (2002)

Tipo de tratamento: Biológico					
Tecnologia	Descrição	Meio tratado		Aplicação	
		Solo/sedimento/ lama	Água subterrânea/ água superficial/ lixiviado	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Biorremediação	Estimulação da atividade dos microrganismos que ocorrem naturalmente na área contaminada para reforçar a degradação biológica dos contaminantes orgânicos	X		X	
Bioventing	Fornecimento de oxigênio para solos contaminados não saturados pelo movimento forçado de ar (extração ou injeção) para aumentar a concentração de oxigênio e estimular a biodegradação	X		X	
Compostagem (considerando escavação)	O solo contaminado é escavado e misturado com materiais orgânicos, tais como lascas de madeira, resíduos animais e vegetais com o objetivo de aumentar a porosidade e o conteúdo orgânico da mistura a ser decomposta	X			X
Tratamento biológico controlado fase sólida (considerando escavação)	Constitui-se de pilhas de solo, que funcionam como células de tratamento. Nas células realiza-se controle mais rigoroso da volatilização, lixiviação e escoamento superficial do material contaminado	X			X
Landfarming (assumindo escavação)	Degradação biológica de resíduos em uma camada superior de solo, que é periodicamente revolvida para promover aeração	X			X
Processos co-metabólicos	Uma tecnologia emergente, envolve a injeção de água contendo metano e oxigênio dissolvidos em água subterrânea para aumentar a degradação biológica metanotrófica		X	X	
Enriquecimento em nitrato	O nitrato é circulado através da água subterrânea contaminada como um acceptor de elétrons alternativo para a oxidação biológica de contaminantes orgânicos através de microrganismos		X	X	
Enriquecimento em oxigênio por Air Sparging	Ar é injetado sob pressão, abaixo do nível d'água, para aumentar a concentração de oxigênio na água subterrânea e para aumentar a taxa de degradação biológica de contaminantes orgânicos por microrganismos que ocorrem naturalmente		X	X	

(continua)

Quadro 1 - Tecnologias de remediação (continuação)

Tipo de tratamento: Biológico					
Tecnologia	Descrição	Meio tratado		Aplicação	
		Solo/sedimento/ lama	Água subterrânea/ água superficial/ lixiviado	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Enriquecimento em oxigênio por peróxido de hidrogênio	Uma solução diluída de peróxido de hidrogênio é circulada através da água subterrânea contaminada para aumentar o teor de oxigênio e aumentar a taxa de biodegradação aeróbica de contaminantes orgânicos por microrganismos		X	X	
Fitorremediação	A fitorremediação utiliza vegetação, enzimas derivadas da vegetação e outros processos complexos para isolar, destruir, transportar e remover contaminantes orgânicos de solos contaminados	X		X	X
Biorreatores	A água subterrânea é bombeada para a superfície e, assim, os contaminantes são colocados em contato com microrganismos em reatores de crescimento biológicos. Nos sistemas em suspensão, como lodos ativados, a água subterrânea contaminada é circulada em uma bacia de aeração Em sistemas conectados, como reatores biológicos rotativos, filtros de escoamento, os microrganismos passam a se desenvolver sobre uma matriz de suporte inerte		X	X	X

(continua)

Quadro 1 - Tecnologias de remediação (continuação)

Tipo de tratamento: Físico-químico					
Tecnologia	Descrição	Meio tratado		Aplicação	
		Solo/sedimento/ lama	Água subterrânea/ água superficial/ lixiviado	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Fratramento pneumático	O ar pressurizado é injetado abaixo da superfície para desenvolver rachaduras em terrenos de baixa permeabilidade e excessivamente consolidados, abrindo novas passagens para aumentar a eficácia de muitos dos processos <i>in situ</i> e aumentar a eficiência da extração	X		X	
Lavagem do solo	Injeção ou infiltração de uma solução contendo um aditivo em uma zona saturada contaminada, seguida da aplicação de um gradiente hidráulico para extração da água subterrânea e do efluente (solução com os contaminantes), para tratamento fora do terreno e/ou reinjeção. As soluções podem consistir em surfactantes, co-solventes, ácidos, bases, solventes ou água limpa. Pode ser considerada como uma versão <i>in situ</i> da lavagem de solo (SCHMIDT, 2010)	X		X	
Extração de vapores do solo	Atua promovendo a circulação do ar através do subsolo e a remoção dos compostos volatilizados por esse processo. O processo inclui um sistema de tratamento dos efluentes gasosos. Esta tecnologia é também conhecida como extração de vapores do solo propriamente ditos ou SVE (Soil Vapor Extraction) e o Air Sparging. SVE e Air Sparging atuam com injeção de ar (ou oxigênio), sendo ambos os métodos considerados como técnicas inovadoras	X		X	X
Solidificação/estabilização	Os contaminantes são fisicamente ligados ou presos dentro de uma massa estabilizada (solidificação), ou são induzidas reações químicas entre o agente de estabilização e contaminantes para reduzir a sua mobilidade (estabilização)	X		X	X

(continua)

Quadro 1 - Tecnologias de remediação (continuação)

Tipo de tratamento: Físico-químico					
Tecnologia	Descrição	Meio tratado		Aplicação	
		Solo/sedimento/ lama	Água subterrânea/ água superficial/ lixiviado	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Redução/oxidação química	Converte quimicamente contaminantes perigosos em não perigosos ou compostos menos tóxicos que são mais estáveis, menos móveis, e/ou inertes. Os agentes oxidantes mais utilizados são o ozônio, peróxido de hidrogênio, hipocloritos, cloro e dióxido de cloro	X	X	X	X
Decomposição por desalogenação com catalisadores básicos	O solo contaminado é moído, peneirado e misturado com NaOH e catalisadores. A mistura é aquecida num reator rotativo para desalogenar e volatilizar parcialmente os contaminantes	X			X
Desalogenação com glicolato	Um reagente alcalino de polietileno-glicol (APEG) é usado para desalogenar compostos aromáticos halogenados, em um reator fechado. O reagente polietileno de potássio glicol (KPEG) é o APEG mais comum. Os solos contaminados e os reagentes são misturados e aquecidos num recipiente de tratamento. No processo de APEG, a reação faz com que o polietileno glicol substitua as moléculas de halogênio, gerando um composto não perigoso. Por exemplo, a reação entre organoclorados e KPEG causa a substituição de uma molécula de cloro e resulta em uma redução da toxicidade	X			X
Lavagem de solo	Contaminantes adsorvidos nas partículas finas do solo são separadas do solo por um sistema de base aquosa a partir do tamanho das partículas. A ação da água de lavagem pode ser aumentada com o uso de um agente de lixiviação básico, surfactante, ajuste de pH, ou quelante para ajudar a remover os materiais orgânicos e metais pesados	X			X

(continua)

Quadro 1 - Tecnologias de remediação (continuação)

Tipo de tratamento: Físico-químico					
Tecnologia	Descrição	Meio tratado		Aplicação	
		Solo/sedimento/ lama	Água subterrânea/ água superficial/ lixiviado	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Air sparging	Compostos orgânicos voláteis são retirados da água subterrânea pelo aumento da área de superfície da água contaminada exposta ao ar. Métodos de aeração incluem, torres, aeração difusa, aeração bandeja e aeração pulverização		X		X
Filtragem	A filtragem isola as partículas sólidas pela passagem de um fluxo de fluido através de um meio poroso. A força motriz é gravidade ou uma diferença de pressão ao longo do meio de filtragem		X		X
Troca de íons	A troca de íons remove íons da fase aquosa pela troca de íons inócuos no meio de troca		X		X
Adsorção de carbono em fase líquida	A água subterrânea é bombeada através de uma série de colunas ou recipientes que contenham carvão ativado nos quais os contaminantes orgânicos dissolvidos são adsorvidos. É necessária a substituição ou regeneração periódica do carbono saturado		X		X
Precipitação	Este processo transforma contaminantes dissolvidos em um sólido insolúvel, facilitando a remoção subsequente do contaminante da fase líquida por sedimentação ou filtração. O processo geralmente utiliza ajuste do pH, adição de um precipitante químico e floculação		X		X
Oxidação UV	Radiação ultravioleta (UV), ozônio e/ou peróxido de hidrogênio são utilizados para destruir contaminantes orgânicos em um tanque de tratamento. Uma unidade de destruição por ozônio é utilizada para tratar efluentes gasosos a partir do tanque de tratamento.		X		X

(continua)

Quadro 1 - Tecnologias de remediação (continuação)

Tipo de tratamento: Térmico					
Tecnologia	Descrição	Meio tratado		Aplicação	
		Solo/sedimento/ lama	Água subterrânea/ água superficial/ lixiviado	In situ	Ex situ
Extração de vapor do solo forçada termicamente	Injeção de ar/vapor quente ou aquecimento por rádio frequência são usados para aumentar a mobilidade de compostos voláteis e facilitar sua extração. O processo inclui um sistema para manipulação dos gases extraídos	X		X	
Dessorção térmica a alta temperatura	Os resíduos são aquecidos a 315 – 540 °C para volatilizar a água e os contaminantes orgânicos. Um sistema de coleta de gases ou sistema de vácuo transporta água e os orgânicos volatilizados para um sistema de tratamento de gases	X			X
Incineração	São usadas altas temperaturas, entre 870-1.200 °C para promover a combustão (na presença de oxigênio) de constituintes orgânicos em resíduos perigosos.	X			X
Descontaminação com gás quente	O processo envolve o aumento da temperatura do material contaminado por um período pré-determinado de tempo. O gás efluente é tratado em um sistema de pós-combustão para destruir todos os contaminantes volatilizados	X			X
Pirólise	A decomposição química de materiais orgânicos é induzida por calor na ausência de oxigênio. Os materiais orgânicos são transformados em componentes gasosos e em um resíduo sólido (coque), contendo carbono fixo e cinzas	X			X
Vitrificação	Solos e lamas contaminadas são derretidos a uma temperatura elevada para formar um vidro e estrutura cristalina, com baixas características de lixiviação	X		X	X

(continua)

Quadro 1 - Tecnologias de remediação (continuação)

Tipo de tratamento: Outros					
Tecnologia	Descrição	Meio tratado		Aplicação	
		Solo/sedimento/ lama	Água subterrânea/ água superficial/ lixiviado	In situ	Ex situ
Escavação e disposição	O material contaminado é removido e transportado para fora da área contaminada até aterros apropriados para a disposição do material escavado. Pode haver necessidade de pré-tratamento do material	X		X	X
Atenuação natural	Processos naturais de subsuperfície, tais como diluição, volatilização, biodegradação, adsorção e reações químicas com materiais de subsuperfície, são capazes de reduzir as concentrações dos contaminantes para níveis aceitáveis	X	X	X	

2. FATORES QUE AFETAM A APLICAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

Os principais fatores que irão influenciar o processo de remediação estão ligados aos parâmetros geotécnicos, às condições de equilíbrio físico-químico e biológico do compartimento do meio físico de interesse. As características físico-químicas das substâncias químicas de interesse para remediação, que irão determinar seu comportamento no meio físico, bem como seus metabólitos, são fatos que de igual forma podem influenciar nesse processo.

Para a seleção e integração de tecnologias, devem ser utilizados os mais eficazes mecanismos de transporte de contaminantes para chegar ao esquema de tratamento que possua o maior desempenho. Por exemplo, é possível remover mais ar do que água através do solo. Portanto, quando há a presença de um contaminante volátil no solo que é relativamente insolúvel em água, a tecnologia SVE seria mais eficiente do que a lixiviação e lavagem de solo.

Geralmente, nenhuma tecnologia pode remediar uma área totalmente. Normalmente, diversas tecnologias de remediação são combinadas visando a descontaminação de uma área para formar o que é conhecido como um “comboio” de tratamento. O SVE pode ser integrado ao *air sparging* ou com o bombeamento de águas subterrâneas e, ao mesmo tempo, remover os contaminantes voláteis encontrados na zona não saturada e bombear a fase dissolvida na água

subterrânea. As emissões do sistema SVE e do *air stripping* podem ser tratados em uma única unidade de tratamento de ar. O fluxo de ar no solo promovido pelo SVE pode estimular ou aumentar a atividade biológica natural, e ocorrer a biodegradação de alguns contaminantes.

Existem diversas técnicas de remediação para uma área contaminada, porém a escolha do melhor tipo dependerá da qualidade da investigação ambiental, da avaliação de risco e dos estudos piloto em campo e laboratórios que irão indicar a faixa de variação dos parâmetros que influenciarão no sucesso de cada alternativa de remediação.

Abaixo estão apresentados alguns dos principais parâmetros que influenciam a distribuição e comportamento dos contaminantes em subsuperfície, e por consequência o desempenho de diferentes alternativas de remediação. O Quadro 2 sumariza alguns dos parâmetros que serão abordados de acordo com a tecnologia empregada.

Quadro 2 - Fatores que afetam o desempenho de tecnologias de remediação

Fonte: adaptado de Li (2008)

Tecnologia	Fatores que afetam a aplicação da tecnologia											
	Tamanho de partícula	Densidade	Permeabilidade	Umidade	pH e Eh	Conteúdo húmico	Carbônio orgânico total (COT)	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	Demanda química de oxigênio (DQO)	Óleo e graxas	Voláteis	Não voláteis
Biorremediação	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓
Lavagem do solo	✓	✓	✓	✓		✓				✓		✓
Extração de vapores do solo			✓	✓		✓				✓		✓
Solidificação/ estabilização	✓			✓		✓	✓			✓	✓	✓
Redução/oxidação química	✓				✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
Dessorção térmica	✓	✓		✓	✓	✓	✓				✓	✓
Incineração	✓	✓		✓	✓	✓	✓					✓
Pirólise	✓	✓		✓	✓	✓	✓				✓	✓
Vitrificação	✓			✓		✓	✓			✓	✓	✓
Fitorremediação	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓

2.1. Parâmetros geotécnicos

O primeiro grupo de informações a ser avaliado é aquele relacionado à composição textural da matriz do material que contém a contaminação em sub-superfície, seja em meio não saturado ou em meio saturado.

A distribuição de tamanho de partículas do solo é um fator importante para várias tecnologias de remediação. Em geral, materiais grosseiros, inconsolidados, tais como areias e cascalhos finos, são mais fáceis de tratar. A remediação pode não ser eficaz, onde o solo é composto por grandes porcentagens de silte e argila, devido à dificuldade de separar os contaminantes adsorvidos por partículas finas. Outro fenômeno ligado à fração fina da matriz do solo é a sua influência no tempo de cura em projetos de inertização causando descontinuidades físicas e pontos de enfraquecimento no processo de solidificação e estabilização. Em projetos de dessorção térmica a presença de porções argilosas podem gerar blocos solidificados que dificultarão a propagação contínua da temperatura.

A heterogeneidade e anisotropia do meio a ser remediado também podem influenciar de maneira determinante a remediação, principalmente considerando as tecnologias *in situ* que dependem diretamente do fluxo de fluidos em subsuperfície, tais como extração de vapores do solo (SVE), extração multifásica (MPE), lavagem do solo, bombeamento, entre outras. Direções e sentidos de fluxo indesejáveis ou não previstos podem ser criados em níveis de intercalação entre materiais de diferentes texturas, resultando em tratamento desigual ou perda de eficiência.

As diferenças de densidade de partículas (massa de solo por unidade de volume) são importantes nos processos de separação mineral/metal pesado (separação em meio denso). A densidade de partículas também é importante na lavagem do solo e na determinação da velocidade de sedimentação de partículas suspensas em processos de floculação e sedimentação.

A permeabilidade do solo é um dos fatores fundamentais de controle da eficiência das tecnologias de tratamento *in situ*. A capacidade dos fluidos de remediar o solo e a água subterrânea pode ser reduzida pela baixa permeabilidade da matriz do solo ou por variações na permeabilidade de diferentes camadas. A baixa permeabilidade também dificulta a circulação de ar e os vapores através da matriz do solo. Isso pode diminuir a volatilização de compostos orgânicos voláteis nos processos de remediação por SVE. Da mesma forma, as soluções de nutrientes, utilizadas para acelerar a biorremediação *in situ* ou produtos químicos utilizados para oxidação ou redução de contaminantes, podem não penetrar de maneira eficaz em solos de baixa permeabilidade em um tempo razoável.

2.2. Parâmetros físico-químicos

Outro fator de sucesso é o controle e conhecimento das variações de pH e do Eh nos compartimentos do meio físico de interesse para a remediação.

A solubilidade dos contaminantes inorgânicos é afetada pelo pH. O pH elevado no solo normalmente reduz a mobilidade dos inorgânicos. A eficácia de troca iônica e processos de floculação pode ser influenciada negativamente por faixa de pH extremas. A diversidade microbiana e a atividade em processos de biorremediação também pode ser afetada por grandes variações de pH.

Eh é um parâmetro que permite avaliar as condições de oxidação-redução (redox) do material a ser considerado quando reações químicas desse tipo estão envolvidas, como é o caso das oxidações/reduções químicas e dos processos de biorremediação. Exemplos desses tipos de reações incluem a cloração alcalina de cianetos, redução de cromo hexavalente com sulfito em condições ácidas, a oxidação aeróbica de compostos orgânicos em CO_2 e H_2O , ou decomposição anaeróbia dos compostos orgânicos em CO_2 e CH_4 . Quando se mantém um ambiente quimicamente redutor (com valores de potencial redox baixo) na fase líquida, aumenta a decomposição biológica anaeróbia de certos compostos orgânicos halogenados.

De igual importância para dimensionamentos de sistemas de remediação, o conteúdo húmico e o carbono orgânico total (COT) devem ser quantificados considerando os compartimentos de interesse do meio físico para o projeto de remediação.

O conteúdo húmico é a fração orgânica do solo natural que já foi decomposta pela atividade biológica. Sua origem está ligada à atividade de enzimas e microrganismos do solo sobre o material orgânico incorporado, cuja principal fonte é constituída pelos resíduos vegetais. Sua composição é extremamente variada. Todavia, em todas elas, a característica principal é que o componente estrutural básico é o núcleo dado pelo anel benzênico. Um alto teor do conteúdo húmico irá atuar como um aglomerante do solo, diminuindo a mobilidade dos compostos orgânicos na zona não saturada e como consequência reduzindo o aporte de contaminantes para zona saturada. Porém, um teor húmico elevado pode diminuir consideravelmente ou, em alguns casos, até inibir a extração de vapores do solo (SVE) ou a lavagem do solo, como resultado de forte adsorção dos contaminantes pela matéria orgânica. Além disto, os tempos de reação nos processos de desalogenação química podem ser aumentados pela presença de grandes quantidades de materiais húmicos. Alto teor de matéria orgânica também pode exercer uma excessiva demanda de oxigênio, o que é danoso para

projetos de biorremediação e oxidação química *in situ*.

O carbono orgânico total (COT) fornece uma indicação do material orgânico total presente na amostra de solo do compartimento de interesse do meio físico para o projeto de remediação. É frequentemente utilizado como um indicador (mas não uma medida) da quantidade do material orgânico disponível para a biodegradação. O COT inclui o carbono tanto das emissões de ocorrência natural de matéria orgânica quanto de contaminantes químicos orgânicos. Tanto a matéria orgânica natural quanto a relacionada a contaminação irão competir nas reações de redução/oxidação, levando à necessidade de quantidades maiores de reagentes químicos que seriam necessários pelos contaminantes sozinhos.

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) fornece uma estimativa da decomposição aeróbia da matéria orgânica por meio da medição do consumo de oxigênio do material orgânico que pode ser prontamente ou, eventualmente, biodegradado na fase líquida. Demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida do equivalente de oxigênio do teor de matéria orgânica em uma amostra que pode ser oxidada por um oxidante químico forte como o dicromato ou permanganato. Quando é possível o estabelecimento da relação DQO/DBO, essa pode ser um forte indicador para o dimensionamento de projetos de biorremediação e oxidação química *in situ*.

A medição de hidrocarbonetos voláteis, oxigênio (O_2) e dióxido de carbono (CO_2) em locais que contenham contaminantes biodegradáveis como os hidrocarbonetos de petróleo ou locais com alto índice de COT é útil para o delineamento e confirmação de novas áreas contaminadas, bem como identificar o forte potencial para biorremediação por *bioventing*.

Óleos e graxas, quando presentes em um solo, irão revestir as partículas de solo. O revestimento tende a enfraquecer o vínculo entre o solo e cimento na solidificação do cimento em projetos de inertização. Da mesma forma, o óleo e a graxa também podem interferir no contato reagente-contaminante nas reações químicas de redução/oxidação, reduzindo assim a eficiência dessas reações.

2.3. Aceptores de elétrons

Um dos principais fatores determinantes no destino dos contaminantes biodegradáveis é a disponibilidade suficiente de receptores de elétrons (ou seja, oxigênio, nitrato, ferro, manganês, sulfato, entre outros) para apoiar a biodegradação. Marcadores internos, tais como trimetil e tetrametilbenzenos, são componentes normais de combustíveis que são significativamente menos bio-

degradáveis do que o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), mas têm características de transporte em meio saturado muito semelhantes. Assim, esses “marcadores internos” podem ser detectados de acordo com o fluxo da água subterrânea, demonstrando assim que os poços de monitoramento estão adequadamente posicionados. A ausência de BTEX é um resultado da biodegradação. As concentrações desses marcadores traço podem também servir de base para ajustar a taxa de diluição em relação a atenuação do contaminante.

O documento *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water* desenvolvido pela USEPA (USEPA, 1998) apresenta a descrição detalhada da aquisição, tratamento e interpretação de aceptores de elétrons para avaliação de estudos de atenuação natural de contaminantes orgânicos.

3. ETAPAS DA INVESTIGAÇÃO PARA REMEDIAÇÃO

Conforme sua própria definição, a investigação para remediação deve fornecer subsídios para a concepção e detalhamento de um projeto de remediação, que seja tecnicamente adequado, legalmente cabível e economicamente viável, para cada situação de contaminação. Nesse contexto, existe um roteiro mínimo que não, necessariamente, deve obedecer rigidamente uma sequência, mas com etapas essenciais para o sucesso da técnica empregada.

De acordo com o Manual da CETESB (2013) a investigação para remediação compreende as seguintes etapas:

- formulação dos objetivos preliminares da remediação;
- investigações iniciais;
- investigações complementares;
- estudo de viabilidade;
- definição de zonas de remediação;
 - seleção de técnicas/processos de remediação adequados
 - elaboração de cenários de remediação
 - avaliação técnica dos cenários de remediação por meio da execução de estudos em escala de bancada, modelo físico e piloto de campo e de combinações de tecnologias
 - estimativa de custos
 - análise de custo-benefício
 - plano de medidas indicadas, com possíveis modificações da meta da

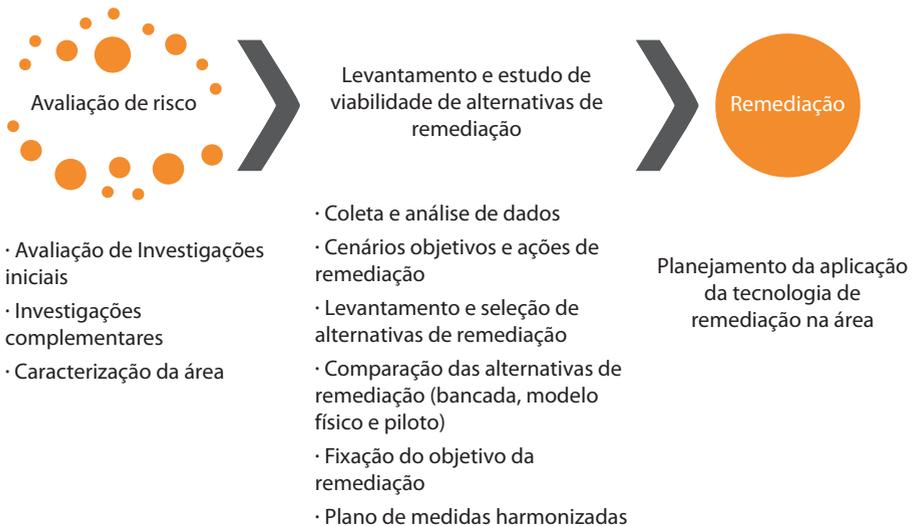
remediação;

- fixação do objetivo da remediação;
- plano de medidas harmonizadas.

A Figura 2 ilustra uma abordagem metodológica da investigação para remediação baseada em informações obtidas em CETESB (2013) e USEPA (1988), partindo das avaliações preliminares da área contaminada até o estudo de viabilidade das tecnologias a serem empregadas com foco na aplicação da tecnologia de remediação na área, em função do risco apresentado. Ressalta-se, que embora a investigação para remediação seja realizada com o objetivo de levantar subsídios para a concepção e detalhamento de um projeto de remediação, o projeto de remediação propriamente dito é parte integrante plano de intervenção, que será apresentado no Capítulo 12.

Figura 2 - Abordagem metodológica da investigação para remediação

Fonte: elaborada pelos autores com dados de CETESB (2013); USEPA (1988)



Nos Capítulos 6, 7, 8, 9 e 10 desse Guia, são apresentados os conceitos, considerações técnicas e econômicas, contendo roteiro e escopo mínimo de aplicação de 5 (cinco) tecnologias que foram estudadas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas Estado de São Paulo - IPT, no contexto do projeto que visou o

desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solos contaminados com organoclorados, quais sejam:

- Processos químicos: oxidação química e redução (nanorremediação)
- Processos biológicos: biorremediação e fitorremediação
- Processos térmicos: dessorção térmica

REFERÊNCIAS

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Diretoria de Controle Ambiental. **Texto explicativo relação de área contaminada e reabilitada no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2012. 14 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2012/texto-explicativo.pdf>>. Acesso em: 1 out. 2013.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: Cetesb, 2013. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das--acs>>. Acesso em: 1 out. 2013.

CLARINET - Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies. Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe. **A report from the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies**. 2002.

DOD ETTC – U.S. Department of Defense Environmental Technology Transfer Committee. **Remediation technologies screening matrix and reference guide**. 2. ed. Washington, CC.: DOD, 1994. 461p.

EUGRIS - European Groundwater and Contaminated Land Information System. Remediation options. **EUGRIS**: portal for soil and water management in Europe. Disponível em: <<http://www.eugris.info/index.asp>>. Acesso em: 1 out. 2013.

LI, L. **Remediation treatment technologies**: reference guide for developing countries facing persistent organic pollutants. Viena: Unido, 2008. 140 p. Disponível em: <https://unido.org/fileadmin/import/85023_07_Treatment_Tech_Reference_Guide_for_POPs_LLi.pdf>. Acesso em: 8 out. 2013.

SÃO PAULO (Estado). Decreto Estadual nº 59.263, de 5 de junho de 2013. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 6 jun. 2013.

SCHMIDT, C. A. B. **Remediação in situ de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs)**. Rio de Janeiro: COAMB/FEN/UERJ, 2010. v. 1. (Série Temática: Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental).

USEPA – United State. Environmental Protection Agency. **Guidance for conducting remedial investigations and feasibility studies under CERCLA**. Washington, DC.: USEPA, 1988. (EPA/540/G-89/004).

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water**. Washington, DC.: USEPA, 1998. (EPA 600-R-98-128).

6

Processos químicos: oxidação química

André Luiz Nunis da Silva e Wagner Aldeia

Dentre as diversas tecnologias para remediação de áreas contaminadas, a oxidação química é uma das que mais vem sendo aplicada comercialmente para destruição de contaminantes presentes em solos ou águas subterrâneas. Tanto no Brasil quanto no exterior, é possível encontrar diversas empresas que prestam serviços com este objetivo utilizando um ou mais tipos de agentes oxidantes.

Essa técnica de remoção tem como função promover uma transformação química do(s) contaminante(s), através de uma reação de oxirredução, em que o agente oxidante é fornecido ao meio com o objetivo de oxidar os compostos orgânicos em produtos menos nocivos ou, se possível, promover a mineralização desses contaminantes, transformando-os principalmente em CO_2 e H_2O .

Dentre os agentes oxidantes possíveis de serem empregados neste processo, destacam-se comercialmente o reagente de Fenton (peróxido de hidrogênio e íons Fe^{2+}), o permanganato de potássio ou sódio, o persulfato de sódio e o ozônio. Outros oxidantes podem ainda ser empregados, como o oxigênio, cloro, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro (GUEDES, 1998). Nesse capítulo serão descritos os principais oxidantes, assim como, os meios necessários para aplicação dessa tecnologia.

1. BREVE HISTÓRICO

Os agentes oxidantes são conhecidos desde o século XIX, porém o uso dessa técnica para remediar áreas contaminadas ganhou força na segunda metade do século XX, entre as décadas de 80 e 90.

Os primeiros trabalhos desenvolvidos na década de 80 tratavam da remediação de água subterrânea *ex situ*, ou seja, a água subterrânea contaminada era bombeada para fora do meio em que se encontrava, para então ser tratada por oxidantes como peróxido de hidrogênio puro ou ozônio. A primeira aplicação *in situ* do processo de remediação por oxidação química foi registrada em 1984 (SIEGRIST et al., 2011).

Apesar do reagente de Fenton já ser conhecido desde o século XIX (FENTON, 1876), foi a partir da década de 90 que se passou a utilizar esse forte oxidante para tratamento de áreas contaminadas, tanto *in situ* como *ex situ*. Ao mesmo tempo, no início do século XXI, outros oxidantes passaram a ser estudados com objetivo de remediação, como o permanganato de potássio e o persulfato de sódio, dentre outros (SIEGRIST et al., 2011).

A técnica ganhou forte adesão de empresas e órgãos governamentais americanos tanto pela sua eficiência como pelo seu potencial econômico, sendo reportados diversos casos de sucesso de tratamento com oxidantes, em diversas escalas, no final da década de 1990 (USEPA, 1998; 1999). O desenvolvimento dessa técnica é contínuo nos dias de hoje, o que pode ser verificado pelos diversos trabalhos frequentemente publicados e em maior volume desde o início do século XXI, até os dias atuais (VILHUNEN; SILLANPÄÄ, 2010; SIEGRIST et al., 2011; VENNY; NG, 2012).

2. A TECNOLOGIA

A oxidação química se baseia na mistura de um agente químico oxidante no meio contaminado para que se promova a reação entre o oxidante e o contaminante. É desejável que os produtos de reação sejam menos nocivos para receptores humanos e para o meio ambiente do que o contaminante original. Além disso, é esperado que a oxidação permita a total mineralização do contaminante, convertendo-o em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos, bem como em outros compostos orgânicos intermediários que possam ser formados durante a reação.

Para que a oxidação do contaminante seja efetiva, é necessário que o agente oxidante tenha potencial de oxidação suficiente para que se promova a reação,

além de ser viável a sua introdução no meio a ser remediado. Entre os oxidantes possíveis, vem se destacando o uso em larga escala de peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, persulfato de sódio, ozônio, combinação de diferentes oxidantes, além de outros que se mostraram efetivos aos objetivos propostos. A Tabela 1 apresenta o potencial de oxidação dos principais reagentes utilizados nessa tecnologia.

Tabela 1 - Potencial de oxidação dos oxidantes utilizados

Fonte: Adaptado de relatório publicado por USEPA (2004)

Oxidante	Potencial de oxidação (V)
Radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$)	2,8
$\text{SO}_4\bullet$	2,6
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
Radical peroxila ($\bullet\text{OOH}$)	1,7
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,5
Cloro	1,36
O_2	1,23

Neste guia será feita uma breve descrição dos principais reagentes hoje utilizados para remediação de áreas contaminadas. Maiores detalhes de cada agente oxidante podem ser encontrados nas diversas literaturas disponíveis da área. Algumas são referenciadas ao longo desse capítulo.

2.1. Agentes oxidantes

2.1.1. Peróxido de hidrogênio / Reagente de Fenton

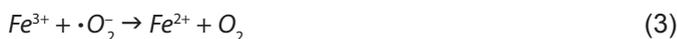
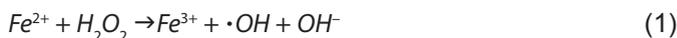
O peróxido de hidrogênio por si só é um forte oxidante, cujo potencial de oxidação igual a 1,77 V é capaz de oxidar diversos compostos orgânicos. Porém, ele se torna mais forte quando reage com o íon ferro(II), formando o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$) com um potencial de oxidação de 2,80 V. Essa mistura é conhecida como reagente de Fenton.

O íon ferro(II) pode ter origem natural no solo ou na água subterrânea se

estes contiverem concentrações suficientes para promover a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. Se o meio remediado não contiver concentração suficiente desse íon, o ferro(II) deverá ser injetado antes do peróxido de hidrogênio, em concentração suficiente. Normalmente se trabalha com concentração de ferro(II) entre 20 e 100 mg/L, relativos à concentração de H_2O_2 .

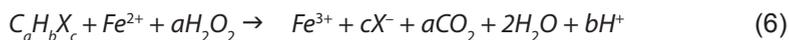
O sal de ferro mais utilizado é o sulfato ferroso ($FeSO_4$) e sua reação com o peróxido de hidrogênio é rápida e bastante exotérmica. Outras fontes de ferro podem ser fornecidas para aumentar a estabilidade da reação, como é o caso de ferro quelato (ex. Fe-EDTA). Sua eficiência pode variar com características do meio aplicado tal como o pH e a presença de cloretos (vide Tabela 3).

O mecanismo de reação do reagente de Fenton pode ser descrito pelos seguintes passos, conforme as equações de 1 a 5 (HULING; PIVETZ, 2006):



O radical hidroxil $\cdot OH$ produzido durante essa reação é o responsável pela oxidação dos contaminantes orgânicos, atacando as ligações químicas dos compostos e é atualmente o mais forte oxidante conhecido a ser aplicado para remediação de áreas contaminadas.

Uma maneira geral de se escrever a degradação dos compostos orgânicos por reagente de Fenton é apresentada na equação 6:



Onde $C_a H_b X_c$ é um composto orgânico com um elemento halogênio X como cloro, por exemplo (SEOL; ZHANG; SCHWARTZ, 2003).

O reagente de Fenton tem sido utilizado no tratamento de diversos efluentes industriais contendo compostos orgânicos tóxicos tais como fenóis, p-aminofenóis, formaldeídos, pesticidas, dentre outros (USEPA, 2004). Este processo pode ser aplicado para efluentes, lodos ou solos contaminados, e seus efeitos po-

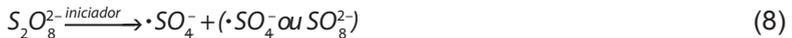
dem causar a destruição do poluente orgânico, redução da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, mudanças nos parâmetros DQO e DBO, como também a remoção de cor e odor (AGATA e GUROL, 1993 apud DAÍ; RETSINA, 2004; BRYANT; WILSON, 1999; WERNER; HELMKE, 2003; BRADLEY; SINGLETARY; CHAPELLE, 2007).

2.1.2. Persulfato

O persulfato, descoberto em 1878 por Marcellin Berthelot, é um dos oxidantes inorgânicos mais fortes hoje conhecidos. Quando dissolvido em água se dissocia em íons persulfatos ($S_2O_8^{2-}$) que apresentam um potencial de oxidação de 2,01 V, próximo ao potencial do ozônio (Equação 7), porém possuem baixa velocidade de reação se comparada aos outros oxidantes.



A reação de oxidação utilizando persulfato geralmente é completada com um agente iniciador para a formação do radical livre sulfatil (Equação 8), cujo potencial de oxidação é igual a 2,60 V (CAO et al., 2008), sendo o segundo maior potencial entre os oxidantes e mais estável que o radical produzido pelo peróxido de hidrogênio.



O iniciador da reação de dissociação do íon persulfato em radicais pode ser calor, metais de transição, UV/fóton ou ultrassom. Íons metálicos são muito usados como iniciadores, dentre eles estão o Fe(II), Cu(I), Ag(I), Ru(II) e Mn(II), com destaque para o ferro iônico, que é o mais empregado entre os agentes iniciadores (FURMAN; TEEL; WATTS, 2010).

O excesso de ferro pode exaurir os radicais livres necessários à propagação das reações. Substâncias quelantes (ácido oxálico, ácido cítrico, EDTA) podem ser utilizadas para eliminar a competição dos íons Fe^{2+}/Fe^{3+} com o radical livre sulfatil.

O radical sulfatil poderá gerar também radicais hidroxil em reação com água, como sugere a Equação 9 (HUANG; COUNTTENYE; HOAG, 2002).



Essa reação aumenta o potencial de oxidação para esse reagente, se comparado apenas à formação do radical sulfatil.

O uso de persulfato não é efetivo para remediação de compostos clorados que requerem um número grande de radicais sulfatil por mol de contaminante (por exemplo, o TCE requer 6 radicais de sulfatil e 4 mols de água para decloração), porque os radicais sulfatil são solvatados por moléculas de água.

O persulfato de sódio é preferível ao de potássio, devido à sua maior solubilidade em água (40% em massa para o sal de sódio e 6% para o sal de potássio) (HULING; PIVETZ, 2006).

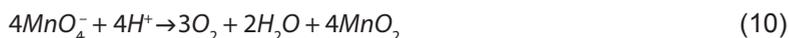
2.1.3 Permanganato

Um dos oxidantes mais utilizados para remediação de áreas contaminadas é o permanganato de potássio. A expressiva utilização deste oxidante deve-se ao fato de que seu potencial de oxidação é relativamente elevado (1,70 V), associado ao seu potencial para oxidar uma gama de contaminantes e também pelo seu baixo custo (KAO et al., 2008).

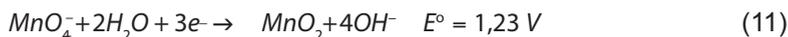
O fato de o manganês possuir diversos estados de valência contribui ainda para seu uso como agente oxidante, podendo participar de inúmeras reações. No íon permanganato, o manganês possui um estado de oxidação igual a 7+.

O íon permanganato tem uma geometria tetraédrica com ligações π extensivas. É estável em pH neutro ou levemente básico; em compensação, em um meio extremamente alcalino ele reage com íons hidróxidos para formar manganês(V) (hipomanganato) ou manganês(VI) (manganato).

Soluções de MnO_4^- são intrinsecamente instáveis e se decompõe lentamente em meio ácido como mostra a Equação 10 (DASH; PATEL; MISHRA, 2009):



Em meio neutro ou levemente alcalino, sob proteção da luz, a decomposição é extremamente lenta. Porém ela pode ser catalisada pela luz (Equação 11).



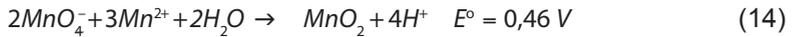
Em soluções, extremamente básicas e com excesso de MnO_4^- , são produzidos íons manganatos. Em soluções alcalinas, o permanganato funciona como um excelente agente oxidante (Equação 12):



Se a solução for muito ácida, o permanganato é reduzido para Mn^{2+} por excesso de agente redutor (Equação 13):



Se MnO_4^- oxida Mn^{2+} , o produto em presença de excesso de permanganato será o dióxido de manganês (Equação 14):



A oxidação de duplas ligações carbono-carbono por íon permanganato é uma reação importante e bem conhecida na química orgânica. Em meios alcalinos, as olefinas são convertidas em dióis, enquanto em meio neutro ou ligeiramente alcalino, são produzidas α -hidroxi-cetonas. Estas reações são sempre acompanhadas por quebras de ligação entre carbonos, o que é intensificado em soluções ácidas (DAI; RETSINA, 2003, DASH; PATEL; MISHRA, 2009).

O permanganato aplicado para remediação de áreas contaminadas normalmente está ligado ao metal alcalino potássio, mas por ter baixa solubilidade pode ser substituído pelo permanganato de sódio que é mais solúvel, porém mais caro.

Uma desvantagem desse oxidante é a grande reatividade que o permanganato tem com os compostos orgânicos presentes no solo, principalmente os ácidos húmicos e fúlvicos que possuem muitas insaturações em suas cadeias moleculares, levando a um consumo maior de oxidante quando aplicado *in situ*. Essas reações com meio orgânico podem ser descritas de forma geral como apresentado na Equação 15 (SEOL; ZHANG; SCHWARTZ, 2003):



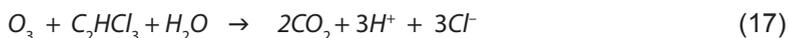
2.1.4. Ozônio

O ozônio tem um elevado potencial de oxidação e pode ser utilizado para degradação de contaminantes. Esse agente oxidante, largamente encontrado na estratosfera, pode ser gerado artificialmente por uma alta diferença de potencial aplicado à molécula de oxigênio (Equação 16, (SEOL; ZHANG; SCHWARTZ, 2003)).

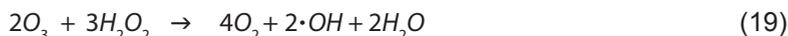


O ozônio reage com diversas moléculas orgânicas e inorgânicas, de forma direta ou indireta, por meio da decomposição do O_3 em oxigênio junto com a água, formando o radical hidroxil ou também, em reação com o peróxido de hidrogênio numa reação mais rápida (HULING; PIVETZ, 2006).

Reação direta (Equação 17):



Reação indireta-formação de radical hidroxil (Equação 18 e 19):



Assim como os outros oxidantes, o ozônio tende a atuar nas regiões mais eletronegativas das moléculas, com um melhor poder de degradação para moléculas halogenadas ou com ligações π em sua estrutura.

O ozônio é extremamente instável, possuindo um tempo de estabilidade bastante reduzido. Deste modo, quando utilizado para remediar determinada área contaminada, o ozônio deve ser gerado na própria área.

2.1.5. Exemplos de aplicação

A aplicação das técnicas de remediação por oxidação, utilizando os diferentes oxidantes, tem sido publicada por órgãos ambientais e empresas, com objetivo de divulgação técnica ou comercial do sucesso das diferentes tecnologias. Exemplos de aplicações e seus resultados podem ser vistos em relatórios como os publicados pelo USEPA (1998; 1999), e diversos artigos, tais como Werner e Helmke (2003) e Siegal et al. (2009), referenciado por Tsitonakie et al. (2010). O livro publicado por Siegrist, Crimi e Simpkin (2011) apresenta uma coletânea de exemplos de aplicação de oxidação química *in situ*.

2.2. Eficiência dos oxidantes

A eficiência desses reagentes não depende apenas dos potenciais de oxidação de cada agente empregado como oxidante ou dos radicais formados pelas reações de decomposição, mas também da estrutura do contaminante, da concentração e da interação desses contaminantes com o oxidante, assim como condições do meio em que ocorrerá a remediação *in situ*, tais como pH, alcalinidade, concentração de cloretos, matéria orgânica, entre outros.

Cada oxidante terá uma determinada eficiência dependendo de qual contaminante for objeto de remediação. Um determinado oxidante poderá ser eficiente para tratar áreas contaminadas com hidrocarbonetos e halogenados, mas pode ter eficiência pífia para tratar compostos com cadeias aromáticas. A Tabela 2 foi extraída e adaptada do livro publicado por Siegrist, Crimi e Simpkin (2011) e mostra um levantamento da eficiência dos diferentes oxidantes para tratar os principais contaminantes remediados por essa tecnologia.

A Tabela 3, extraída e adaptada da mesma obra, indica a eficiência dos oxidantes para diferentes condições da área a ser remediada.

Tabela 2 - Performance de oxidantes para diferentes tipos de contaminantes

Fonte: adaptado de Siegrist, Crimi e Simpkin (2011)

Oxidante e meio de ativação	Permanganato		Peróxido de hidrogênio		Percarbonato	pH alcalino	Térmico	Persulfato			Ozônio		
	ferro queiado	Nada ^a	ferro/ácido	Nada				ferro queiado	Nada	peróxido	Com somente ozônio	Com peróxido	
Misturas de contaminantes comuns													
Hidrocarbonetos leves ^b	Razoável	Bom	Bom	Bom	Bom	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Bom	Excelente	Bom	Bom
Hidrocarbonetos mesados ^c	Ruim	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Bom	Ruim	Razoável	Ruim	Bom	Razoável	Razoável
Creosoto, alcatrão, resíduos de planta de gás, outros hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs)	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Razoável	Razoável	Ruim	Bom	Bom	Bom
PCBs ou PBBs ^d	N/R ^e	Ruim	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Ruim	Ruim	Ruim	Razoável	N/R	N/R
Dioxinas e Furanos	N/R	Ruim	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Ruim	Ruim	N/R	Razoável	N/R	N/R
Combustíveis comuns e produtos de processo													
Benzeno	N/R	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Tolueno	Bom	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Etilbenzeno	Bom	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Xileno	Bom	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Éter metil-terc-butilico (MTBE)	Ruim	Bom	Bom	Bom	Bom	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Bom	Bom
Álcool terc-butilico (TBA)	N/R	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Bom	Ruim	Razoável	Ruim	Bom	Razoável	Razoável
Solventes clorados, estabilizantes e seus produtos de degradação													
Percloroeteno (PCE)	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Tricloroeteno (TCE)	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Dicloroetenos ^f	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Cloro de Vinila	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Tetracloroetanos ^g	N/R	Razoável	Razoável	Ruim	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável
Tricloroetanos ^h	N/R	Bom	Bom	Ruim	Razoável	Bom	Bom	Razoável	Razoável	Ruim	Bom	Bom	Bom
Dicloroetanos ⁱ	N/R	Bom	Bom	Razoável	Razoável	Bom	Bom	Razoável	Razoável	Ruim	Bom	Bom	Bom
Cloroetano	N/R	Bom	Bom	Razoável	Razoável	Bom	Bom	Razoável	Razoável	Ruim	Bom	Bom	Bom
Tetracloro de carbono	N/R	Excelente	Bom	Ruim	Razoável	Excelente	Razoável	N/R	N/R	N/R	Excelente	N/R	N/R
Cloroformio	N/R	Bom	Bom	Ruim	Razoável	Bom	N/R	N/R	N/R	N/R	Bom	Ruim	Ruim
Diclorometano	N/R	Bom	Razoável	Ruim	Razoável	N/R	N/R	N/R	N/R	N/R	Bom	Ruim	Ruim
Monoclorometano	N/R	Bom	Razoável	Ruim	Razoável	Bom	Razoável	Ruim	Ruim	Ruim	Bom	Ruim	Ruim
1-4-Dioxano	N/R	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Bom	Bom

Tabela 2 - Performance de oxidantes para diferentes tipos de contaminantes (continuação)

Fonte: adaptado de Siegrist, Crimi e Simpkin (2011)

Oxidante e meio de ativação	Permanganato		Peróxido de hidrogênio		Percarbonato		Persulfato				Ozônio		
	ferro	Nada ^a	ferro/ácido	Nada ^a	Peróxido	peróxido	ferro	ferro	ferro	ferro	peróxido	somente ozônio	Com peróxido
Cloretos aromáticos													
Pentaclorofenol	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Bom	Bom
Tri- e tetraclorofenol	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Excelente	Bom	Bom
Cloro- e diclorofenol	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Excelente	Bom	Bom
Clorobenzeno	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Bom	Bom	Bom	Excelente	Razoável	Razoável
Di- e triclolorbenzenos	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Bom	Bom	Bom	Excelente	Razoável	Razoável
Hexaclorobenzeno	N/R	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Razoável	Razoável
Explosivos, energéticos e produtos de degradação													
RDX e HMX	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom
TNT e DNT	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Bom	Ruim	Ruim
Di- e trinitrobenzeno	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Razoável	Razoável
Mono- e dinitrofenol	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom

Legenda:

DNT – Dinitrotolueno, HMX – Tetrahexamina tetranitramina

^aCatalise mineral; ^bGasolina, diesel, querosene, combustível aeronáutico, etc.; ^cÓleos combustíveis leves, pesados e etc.; ^dBifenils policlorados (PCBs) e bifenils polibromados (PBBs); ^eNão recomendado; ^f1,1-, cis-1,2-, e trans-1,2-dicloroetano(DCE); ^g1,1,1,2- e 1,1,2,2-tetracloroetano(TeCA); ^h1,1- e 1,1,2,2-tricloroetano(TCA) e 1,1- e 1,2-dicloroetano(DCA)

Tabela 3 - Aplicabilidade dos diferentes oxidantes para diferentes condições geoquímicas (continuação)

Fonte: adaptado de Siegrist, Crimi e Simpkin (2011)

Oxidante e meio de ativação	Peróxido de hidrogênio			Percarbonato	Persulfato				Ozônio			
	ferro quelado	Nada ^a	ferro/ácido		pH alcalino	Térmico	ferro	ferro quelado	Nada	peróxido	somente ozônio	Com peróxido
Interação com a concentração de carbono orgânico (f_{oc}) na zona saturada												
$f_{oc} > 3.0 \%$	N/R	N/R	N/R	N/R	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	N/R	N/R
$1.0 \% < f_{oc} < 3.0 \%$	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável	Ruim	Ruim
$0.3 \% < f_{oc} < 1.0 \%$	Bom	Bom	Bom	Bom	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Bom	Bom
$0.1 \% < f_{oc} < 0.3 \%$	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
$f_{oc} < 0.1 \%$	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Concentração de contaminantes^d												
Muito baixa	Bom	Excelente	Excelente	Excelente	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Excelente	Excelente
Baixa	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Moderada	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Alta	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Razoável	Razoável
Muito alta	Bom	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Bom	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Ruim	Ruim

Legenda:

^aCatálise mineral; ^bNão recomendado; ^cDeve-se considerar os cloretos equivalentes na concentração dos contaminantes quando apropriado; ^dMuito baixa = < 10 mg/kg ou < 100 µg/L; Baixa = 10-100 mg/kg ou 0,1-1 mg/L; Moderada = 100-1000 mg/kg ou 1-10 mg/L; Alta = 1000-10000 mg/kg ou 10-100 mg/L; Muito alta = > 10000 mg/kg ou > 100 mg/L

3. VANTAGENS E DESVANTAGENS

A USEPA (2004) descreve as vantagens e desvantagens do uso da oxidação química para remediação. Elas são apresentadas aqui com o intuito de contribuir na tomada de decisão da tecnologia a ser empregada em uma área contaminada a ser tratada.

3.1. Vantagens

- os contaminantes podem ser destruídos *in situ*;
- rápida destruição dos contaminantes (semanas ou meses);
- com exceção do reagente de Fenton, produz poucas emissões gasosas;
- os custos de operação e monitoramento são reduzidos quando comparada às outras tecnologias;
- compatível com pós-tratamento de atenuação natural e pode colaborar com a biodegradação aeróbica e anaeróbica;
- algumas tecnologias causam poucos distúrbios à área operacional.

3.2. Desvantagens

- pode não ser efetivo para contaminantes localizados em áreas de baixa permeabilidade;
- reagente de Fenton pode produzir quantidades significativas de gases aumentando o risco de acidentes operacionais por aumento de pressão ou explosões;
- pode ocorrer o “retorno” dos contaminantes após o tratamento;
- a pluma de contaminação pode sofrer alterações após o tratamento;
- o manuseio de oxidantes pode trazer riscos aos operadores;
- perda significativa de oxidante por reação com a matéria orgânica e inorgânica presente naturalmente no solo;
- pode alterar significativamente a geoquímica do aquífero. A precipitação de minerais pode provocar a obstrução de poros.

4. APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA *IN SITU*

A remediação de áreas contaminadas por agentes oxidantes acontece por injeção desses produtos químicos em solução no meio a ser remediado. O conceito da injeção é simples e não está associado a grandes aparatos tecnológicos. As duas técnicas mais utilizadas para injeção são através de poços de injeção ou ponteiros de injeção. Essas duas técnicas geralmente oferecem boa flexibilidade quanto ao escalonamento de diferentes zonas de tratamento, facilidade de aquisição de materiais, baixos custos de infraestrutura e a facilidade de combinar diferentes técnicas, que visam melhorar a dispersão dos oxidantes.

Essas duas técnicas combinadas com diferentes estratégias criam diferentes métodos de injeção com o objetivo de remediação. Siegrist, Crimi e Simpkin (2011) relatam o levantamento efetuado considerando os diferentes métodos e com qual frequência são aplicados.

Poços de injeção vertical: esse método consiste em instalar poços temporários ou permanentes para a injeção do oxidante. O oxidante é adicionado por ação da gravidade ou a baixas pressões, através de uma mangueira ligada ao poço, e a velocidade de adição é controlada pela difusão do líquido no solo.

Injeção direta: são empregadas ponteiros para a injeção dos oxidantes. Essas ponteiros são cravadas no solo até atingirem a região de maior concentração de contaminantes. Nesse ponto o oxidante poderá ser injetado por ação da gravidade ou aplicação de pressão, dependendo da condutividade hidráulica do meio remediado. A Figura 1 ilustra um esquema de injeção de solução oxidante em área contaminada.

Pulverização de gases: método normalmente utilizado para a injeção de gases sob pressão, como o ozônio. Baseia-se nas limitações inerentes à dispersão dos gases em meios porosos heterogêneos, e costuma ser feita em poços dispostos na posição horizontal ou vertical, de tal forma que ocorra a máxima dispersão dos gases injetados.

Infiltração: consiste na escavação de trincheiras ou pequenos pontos para que o oxidante se infiltre naturalmente pelo solo.

Recirculação: através de um poço de injeção, o oxidante é injetado na área contaminada e removido por um segundo poço para ser reinjetado no primeiro, criando um fluxo contínuo circulante de oxidante. Esse método faz com que o

raio de atuação aumente, porém os custos de um poço de drenagem costumam ser elevados (Figura 2).

Figura 1 - Injeção direta de oxidante em área contaminada

Arte de Vivian Sayuri Fujiwara e Rafael Eiji Saito (2013)

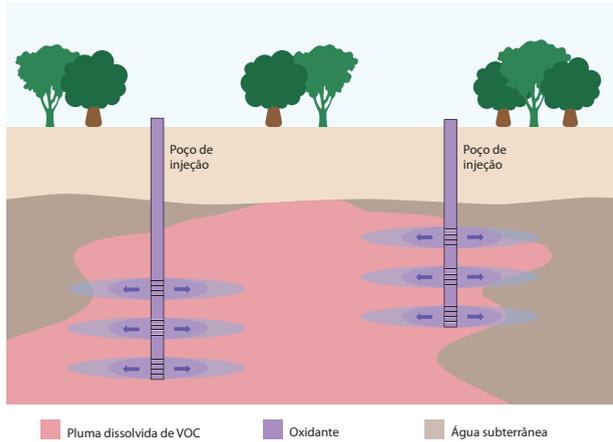
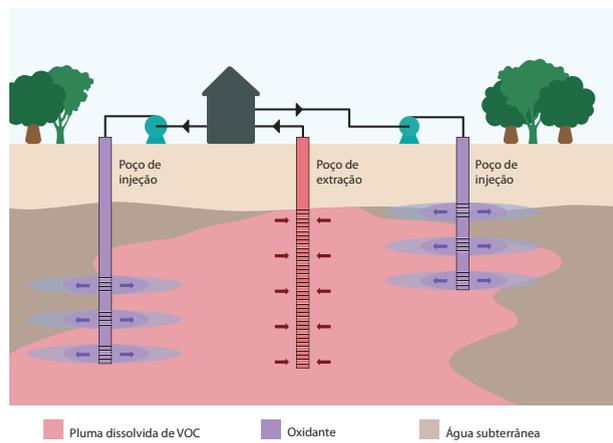


Figura 2 - Recirculação de oxidante em área contaminada

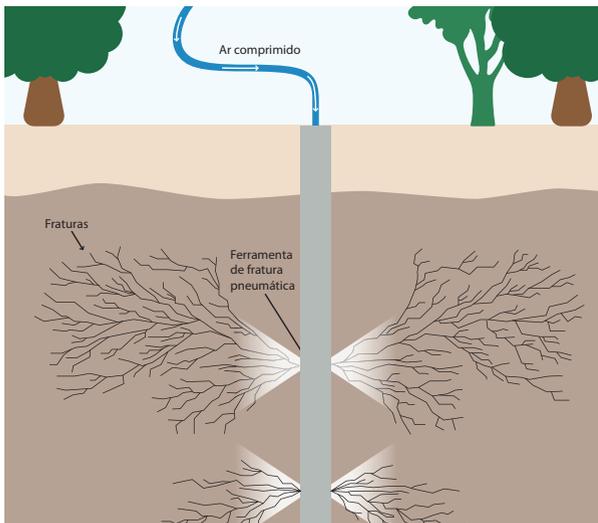
Arte de Vivian Sayuri Fujiwara e Rafael Eiji Saito (2013)



Fratura do solo: para aumentar a permeação dos oxidantes no solo, é possível criar fraturas no solo através de jatos hidráulicos ou pneumáticos aplicados por uma ponteira especial. Esse método trabalha com fluidos a alta pressão e costuma criar caminhos preferenciais, os oxidantes podem ser injetados também na forma de suspensão ou sólidos (Figura 3).

Figura 3 - Fratura pneumática de solo

Arte de Vivian Sayuri Fugiwara e Rafael Eiji Saito (2013)



Mistura Mecânica: o oxidante é misturado mecanicamente com o solo, com equipamentos utilizados na construção civil (como retroescavadeira). A mistura tende a aumentar o contato do oxidante com o contaminante, porém é limitada à profundidade em que os equipamentos podem atuar.

Poços Horizontais: esses poços são vantajosos para remediação de áreas contaminadas localizada abaixo de construções ou outros lugares de difícil acesso, também são utilizados para recirculação de oxidantes.

O tipo de oxidante escolhido para a remediação também influenciará no método que deverá ser utilizado para injeção. A natureza dos oxidantes determina se o método é mais eficaz ou inviável. A Tabela 4 relaciona a frequência de aplicação dos diferentes métodos de injeção de acordo com o oxidante utilizado.

Tabela 4 - Ocorrência dos métodos de injeção para os diferentes oxidantes

Fonte: adaptado de Siegrist, Crimi e Simpkin (2011)

Método de injeção	Permanganato	Peróxido de Hidrogênio	Ozônio	Persulfato
Poço de injeção				
Poços verticais	Frequentemente utilizado	Utilizado com menor frequência	Frequentemente utilizado	Frequentemente utilizado
Poços horizontais	Raramente utilizado	Tecnicamente possível	Raramente utilizado	Raramente utilizado
Injeção direta				
	Frequentemente utilizado	Frequentemente utilizado	Impraticável	Frequentemente utilizado
Recirculação				
Poços verticais	Utilizado com menor frequência	Impraticável	Frequentemente utilizado	Tecnicamente possível
Poços horizontais	Tecnicamente possível	Impraticável	Tecnicamente possível	Tecnicamente possível
Trincheiras ou cortina de injeção				
	Tecnicamente possível	Impraticável	Utilizado com menor frequência	Tecnicamente possível
Mistura mecânica				
	Raramente utilizado	Raramente utilizado	Impraticável	Raramente utilizado
Fratura do solo				
Pneumática	Raramente utilizado	Impraticável	Impraticável	Tecnicamente possível
Hidráulica	Raramente utilizado	Impraticável	Impraticável	Tecnicamente possível
Aplicação superficial ou infiltração				
	Frequentemente utilizado	Impraticável	Impraticável	Raramente utilizado

Legenda:

Frequentemente utilizado (acima de 15 % dos casos)

Utilizado com menor frequência (menos de 15 % dos casos)

Raramente utilizado (menos de 5 % dos casos)

Tecnicamente possível (pode não ter sido utilizado ainda ou está em fase de testes)

Impraticável (não pode ser utilizado com essa tecnologia)

5. FATORES LIMITANTES

Características do meio a ser tratados podem afetar o desempenho dos oxidantes como remediadores, tais como: temperatura, pH, concentração de oxigênio na fase líquida (percolados e água intersticial), impurezas presentes, presença de catalisadores, teor de umidade, condutividade hidráulica, porosidade do solo, concentração e propriedades químicas dos contaminantes.

5.1. Demanda de oxidante no solo

Os oxidantes quando injetados não são seletivos, ou seja, reagem com qualquer matéria e espécies químicas suscetíveis à oxidação e que esteja presente no solo. O termo que define o consumo de oxidante pelos compostos encontrados naturalmente no solo é Demanda de Oxidante do Solo (SOD – *Soil Oxidant Demand*). Muitas dessas espécies estão reduzidas como compostos inorgânicos ou são oxidáveis como compostos orgânicos presentes naturalmente nos solos.

Compostos inorgânicos que estejam reduzidos também irão reagir com qualquer oxidante que seja utilizado. Espécies como ferro, manganês e sulfetos, possuem baixo potencial de oxidação e são facilmente oxidados por radicais hidroxil, persulfato e permanganato (HASELOW et al., 2003).

O segundo contribuinte pelo aumento do SOD são os materiais orgânicos presentes naturalmente no solo (NOM – *Natural Oxidant Materials*). Dentre todos os que mais contribuem para o aumento da demanda de oxidante são os ácidos orgânicos resultantes de decomposição natural, e possuem diversas insaturações em suas estruturas moleculares.

O SOD tem grande impacto no dimensionamento da remediação de uma área contaminada, pois se deve considerar a quantidade de oxidante que será consumida pelos não contaminantes durante a aplicação da tecnologia e que dependendo da área, pode aumentar significativamente os custos de aplicação. Mais detalhes a respeito do impacto do SOD serão discutidos no item 7.2 desse capítulo

5.2. Fatores de transporte

As condições físicas do solo também podem afetar a injeção dos oxidantes. Entre elas, destacam-se a permeabilidade intrínseca e a estrutura do solo (USEPA, 2004). A permeabilidade intrínseca é a medida da capacidade de transporte de fluido pelo solo. Ela pode ser calculada a partir de medidas de condutividade hidráulica obtidas em testes em campo ou laboratório (Equação 20). Na Tabela 5 é possível visualizar os efeitos da permeabilidade na aplicação de um oxidante.

$$k = K \frac{\mu}{\rho g} \quad (20)$$

Tabela 5 - Efeitos da permeabilidade do solo na oxidação química

Fonte: Adaptado de USEPA (2004)

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

Na Equação 20, μ e ρ se referem a viscosidade e densidade do fluido, respectivamente.

Para condutividades hidráulicas muito baixas, o oxidante terá dificuldade em permear pelo solo, diminuindo o raio de atuação de cada poço de injeção, podendo acarretar em aumento do número de poços a serem instalados.

Deve-se ressaltar que a permeabilidade intrínseca pode diminuir ao longo de um processo de remediação por oxidação química. Metais absorvidos na forma reduzida podem vir a oxidar e precipitar na forma de complexos, como o ferro naturalmente presente no solo. Se o oxidante aplicado for o permanganato de potássio, como característica de sua redução, ocorre a formação do precipitado dióxido de manganês diminuindo a porosidade e a permeabilidade intrínseca.

A estrutura do solo também será de significativa influência no sucesso da aplicação de oxidantes químicos. Grandes heterogeneidades podem ser encontradas no solo, com diversas variações na porosidade e permeabilidade, o que poderia acarretar em caminhos preferências durante o escoamento dos oxidantes, fazendo com que parte da área contaminada deixasse de ser remediada (SEOL; ZHANG; SCHWARTZ, 2003). Esses fatores físicos afetarão a eficiência da operação de acordo com o método de injeção escolhido para aplicação da tecnologia. A Tabela 6, extraída e adaptada do livro publicado por Siegrist, Crimi e Simpkin (2011), apresenta um levantamento da aplicabilidade dos diferentes métodos, dependendo das condições físicas da área remediada.

Tabela 6 - Aplicabilidade dos métodos de injeção para condições hidrogeológicas comuns oxidantes

Fonte: adaptado de Siegrist, Crimi e Simpkin (2011)

Parâmetro	Poços de injeção vertical	Poços de recirculação vertical	Poços horizontais	Injeção direta	Mistura mecânica	Fratura hidráulica	Fratura pneumática	Trincheiras ou cortina de injeção	Aplicação superficial ou infiltração
Interação com o tipo de meio									
Meio não consolidado	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Meio consolidado	Excelente	Bom	Excelente	N/R ^a	N/R	Excelente	Excelente	Razoável	Bom
Propriedades de meios consolidados									
Fratura contínua									
Boa	Bom	Bom	Razoável	N/R	N/R	Bom	Bom	Razoável	Bom
Ruim	Razoável	Ruim	Ruim	N/R	N/R	Bom	Bom	N/R	Ruim
Permeabilidade									
Baixa	Bom	Bom	Razoável	N/R	N/R	Bom	Bom	Razoável	Bom
Alta	Razoável	Ruim	Ruim	N/R	N/R	Bom	Bom	N/R	Ruim
Transmissividade									
Baixa	Bom	Bom	Razoável	N/R	N/R	Bom	Bom	Razoável	Bom
Alta	Razoável	Ruim	Ruim	N/R	N/R	Bom	Bom	N/R	Ruim
Meio não consolidado									
Condutividade hidráulica K (m/s)									
$K > 10^{-3}$	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Ruim	Ruim	Excelente	Excelente
$10^{-3} > K > 10^{-4}$	Bom	Razoável	Razoável	Excelente	Excelente	Razoável	Razoável	Bom	Bom
$10^{-4} > K > 10^{-5}$	Razoável	Ruim	Ruim	Bom	Excelente	Bom	Bom	Razoável	Razoável
$10^{-5} < K < 10^{-6}$	Ruim	N/R	N/R	Razoável	Excelente	Excelente	Excelente	N/R	N/R
$K < 10^{-6}$	N/R	N/R	N/R	N/R	Excelente	Excelente	Excelente	N/R	N/R
Heterogeneidade (magnitude K_{max}/K_{min})									
< 1000	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
> 1000	Razoável	Razoável	Ruim	Bom	Excelente	Razoável	Razoável	Razoável	Ruim
Tipo de Heterogeneidade (Se $K_{max}/K_{min} > 1000$)									
Em camadas	Razoável	Razoável	Ruim	Bom	Excelente	Bom	Bom	Bom	Razoável
Aléatório	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Excelente	Razoável	Razoável	Bom	Razoável

Legenda:

^aNão recomendado.

^bDistância entre camadas de materiais alternados.

^cPrédios, Estradas, rodovias e ruas ativas, áreas restritas e etc.

^dFundações, utilidades, etc.

^eMuito baixa = <100 mg/kg ou <100 µg/L; Baixa = 10-100 mg/kg ou 0,1-1 mg/L; Moderada = 100-1000 mg/kg ou 1-10 mg/L; Alta = 1000-10000 mg/kg ou 10-100 mg/L; Muito alta = > 10000 mg/kg ou > 100 mg/L.

Tabela 6 - Aplicabilidade dos métodos de injeção para condições hidrogeológicas comuns oxidantes (continuação)

Fonte: adaptado de Siegrist, Crimi e Simpkin (2011)

Parâmetro	Poços de injeção vertical	Poços de recirculação vertical	Poços horizontais	Injeção direta	Mistura mecânica	Fratura hidráulica	Fratura pneumática	Trincheiras ou cortina de injeção	Aplicação superficial ou infiltração
Escala de Heterogeneidade^a									
Pequena (< 0,3 m)	Bom	Bom	Ruim	Bom	Excelente	Ruim	Ruim	Bom	Bom
Médio (0,3 - 1 m)	Razoável	Razoável	Ruim	Razoável	Excelente	Razoável	Bom	Razoável	Razoável
Alta (> 1 m)	Razoável	Razoável	Razoável	Bom	Excelente	Bom	Bom	Ruim	Ruim
Outros Parâmetros Importantes									
Profundidade do poço H (m)									
H < 5	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Razoável	Razoável	Excelente	Excelente
5 < H < 10	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Ruim
10 < H < 25	Excelente	Excelente	Bom	Razoável	Ruim	Excelente	Excelente	Bom	N/R
25 < H < 50	Bom	Bom	Ruim	Ruim	N/R	Excelente	Bom	Razoável	N/R
H > 50	Bom	Bom	N/R	N/R	N/R	Razoável	Razoável	Ruim	N/R
Intensidade de perturbação na área devido as atividades									
Perturbação das atividades de superfície ^c									
Baixa	Baixa	Moderada	Muito Baixa	Moderada	Intensa	Baixa	Baixa	Baixa	Intensa
Perturbação das atividades de subterrâneas ^d									
Baixa	Baixa	Baixa	Baixa	Moderada	Intensa	Moderada	Moderada	Baixa	Moderada
Capacidade de tratar distribuição de massa de contaminante^e									
Muito baixa	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
baixa	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
moderada	Bom	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Bom	Excelente
Alta	Bom	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Razoável	Bom
Muito alta	Razoável	Bom	Bom	Bom	Excelente	Excelente	Excelente	Ruim	Razoável

Legenda:

^aNão recomendado.

^bDistância entre camadas de materiais alternados.

^cPrédios, Estradas, rodovias e ruas ativas, áreas restritas e etc.

^dFundações, utilidades, etc.

^eMuito baixa =< 10 mg/kg ou < 100 ug/L; Baixa = 10-100 mg/kg ou 0,1-1 mg/L; Moderada = 100-1000 mg/kg ou 1-10 mg/L; Alta = 1000-10000 mg/kg ou 10-100 mg/L;

Muito alta = > 10000 mg/kg ou > 100 mg/L.

6. IMPACTOS DA TECNOLOGIA

A remediação de áreas contaminadas através de tratamento químico *in situ* é caracterizada pela intervenção no meio remediado. Essa intervenção poderá causar alterações físicas, químicas ou biológicas, dependendo do reagente químico aplicado no processo.

6.1. Alterações físicas

Durante o processo de injeção dos agentes químicos remediadores, dependendo da pressão aplicada para o escoamento, poderão ocorrer fissuras acarretando em alterações de perfis de escoamento e densidade do solo. O ideal é injetar o oxidante a uma taxa de 60 a 130 cm³/s e a uma pressão de 20 a 30 psi (HULING; PIVETZ, 2006). Reações de oxirredução podem provocar a precipitação de metais dissolvidos no meio aquoso, o que levará a alteração da porosidade do solo. O uso de permanganato de potássio para oxidar compostos orgânicos tem como subproduto o dióxido de manganês (MnO₂) na sua forma precipitada, que poderá preencher os poros do solo, o que também impactará na sua porosidade (USEPA, 2004; SEOL; ZHANG; SCHWARTZ, 2003).

6.2. Alterações químicas

A aplicação de oxidantes no solo pode provocar alterações químicas tais como mudança de pH e concentração de metais em determinados estados de oxidação.

As reações de oxidação são suscetíveis ao pH do meio e muitas vezes a sua alteração é desejada para aumentar a eficiência de remediação. Injeção de ácidos ou bases como CaO é comum para alteração do pH do meio. Os próprios oxidantes podem levar à alteração do pH da água subterrânea ou do solo (SIRGUEY et al., 2008). A diminuição do pH pode levar à solubilização de determinados óxidos ou sais metálicos, aumentando a mobilidade nos solos e aquíferos, alterando o perfil de concentração de solutos na área. O aumento do pH pode provocar a precipitação de compostos que poderá também acarretar em mudança do perfil de concentração.

A concentração de metais também pode ser alterada como descrevem Li e Schwartz (2000). Não é raro encontrar no solo metais reduzidos como o cromo na forma de Cr₂O₃, que sob a ação de um agente oxidante, pode produzir Cr(VI), conhecido por seus efeitos cancerígenos. Há também os riscos quanto à contaminação de possíveis impurezas presentes nos oxidantes utilizados, como

o permanganato de potássio, em que já foi registrado baixas concentrações de cromo e arsênio (CRIMI; SIEGRIST, 2003).

6.3. Alterações biológicas

Em trabalho publicado por Sahl e Munakata-Mar (2006), foram descritos os possíveis impactos de uma remediação por oxidação química *in situ* em populações microbianas. Os autores citam a decomposição da estrutura de DNA e mutagênese como consequência de aplicação de oxidantes ao meio microbial, diminuindo a diversidade de espécies. Em outro trabalho, Sirguyet et al. (2008) descrevem a redução da matéria orgânica do solo, assim como nutrientes importante para crescimento de vegetação, após tratamento com reagentes de Fenton e permanganato de potássio.

7. ROTEIRO PROPOSTO PARA ESTUDOS DA APLICAÇÃO DA OXIDAÇÃO QUÍMICA EM ÁREAS CONTAMINADAS

Para iniciar uma remediação por oxidação química de uma determinada área contaminada, é necessário preliminarmente, efetuar o levantamento de algumas informações para que o tratamento seja realmente efetivo, ou do contrário, o uso dessa técnica poderá ser um total desperdício de recursos sem que se atinjam os objetivos de remediação ou ainda, aumentar os riscos inerentes à aplicação da técnica.

Algumas etapas devem ser seguidas para uma efetiva escolha da tecnologia, e a seguir são citadas as principais etapas:

7.1. Diagnóstico da área contaminada

É de elevada importância que se conheça com detalhes a área que se deseja remediar. As principais informações necessárias para elaborar um plano de remediação por oxidação química são:

Composição química: Amostras do solo devem ser coletadas e analisadas para identificação e quantificação das substâncias químicas, como hidrocarbonetos, clorados, organoclorados, explosivos, pesticidas, metais pesados, minerais de ferro entre outros. A identificação dos contaminantes é importante para a seleção de quais oxidantes poderão ser utilizados de acordo com histórico de aplicação dessa tecnologia.

Pluma de contaminação: Conhecer o local em que ocorre a contaminação será importante para o projeto e dimensionamento dos equipamentos e produtos químicos que serão utilizados na remediação. A localização dos contaminantes será um dos critérios para definir qual será o método de injeção, dentre os diversos possíveis descritos anteriormente. Se a contaminação estiver próxima à superfície, técnicas como mistura mecânica e infiltração terão mais chance de serem efetivas, caso contrário, há o risco de os oxidantes não atingirem a área alvo de descontaminação (Tabela 6).

Propriedades Físicas: A remediação *in situ* de áreas contaminadas por oxidação química depende do transporte dos oxidantes através da área, até que se atinja toda a pluma de contaminação. Fatores como densidade do solo, condutividade hidráulica, heterogeneidades como presença de rochas, entulhos e velocidade da água subterrânea afetarão a maneira que os oxidantes serão transportados, e assim, qual o melhor método de injeção para aquela determinada área (Tabela 6).

Propriedades Químicas: As reações de oxidação, características dos diversos oxidantes, dependem das propriedades químicas da área, entre elas, o pH, que poderá aumentar ou diminuir a eficiência de oxidação. A concentração de matéria orgânica normalmente presente no solo possui grande influência no consumo de oxidante. Dependendo da concentração de matéria orgânica, a aplicação da tecnologia pode se tornar inviável economicamente. A volatilidade de diversos compostos que possam estar presentes pode alterar a estratégia de operação da remediação. Outra propriedade que pode afetar a remediação é a reatividade dos componentes químicos, como metais em estado reduzido como ferro, manganês, cromo além de outros (Tabela 2 e Tabela 3).

Estruturas presentes na área: A presença de construções, tubulações de água, esgoto, óleo, gás e outros podem comprometer os planos de aplicação dessa tecnologia devido a riscos de comprometimento dessas estruturas. Os oxidantes podem vir a acelerar os processos corrosivos dos componentes metálicos causando fissuras, rompimento de tubulações e outros problemas que podem levar a um acidente. A escavação para criação de poços ou instalação de ponteiros de injeção podem também causar danos físicos a estruturas e provocar acidentes.

7.2. Efetividade da oxidação química

Antes de se aplicar a técnica, é necessário predizer se essa realmente será efetiva para diminuir as concentrações dos contaminantes. Para avaliar o potencial de aplicação da oxidação química, sugerem-se as seguintes etapas.

Oxidação dos contaminantes: A primeira etapa da análise de viabilidade técnica é conhecer qual é o potencial efetivo dos oxidantes em reduzir a concentração dos contaminantes presentes na água subterrânea ou no solo. Isso pode ser feito em testes com amostras representativas de água subterrânea e solo, extraídas da área contaminada.

Esse teste pode ser realizado em laboratório químico com aparatos simples como béqueres, agitadores magnéticos ou mecânicos, termômetros e pHmetros.

O ensaio consiste em experimentar diferentes oxidantes, ativadores, concentrações de oxidante e pH. A concentração de contaminante é monitorada ao longo do tempo dos ensaios para determinar a taxa de queda de concentração em função das diversas variáveis citadas no parágrafo anterior. O tempo de monitoramento pode variar de acordo com o oxidante avaliado dependendo da estabilidade do reagente químico e das características da amostra. A Tabela 7 mostra o tempo médio de estabilidade atribuído aos diferentes oxidantes:

Tabela 7 - Tempo de estabilidade para os diferentes tipos de oxidante

Fonte: Adaptado de Huling e Pivetz (2006)

Oxidante	Tempo de estabilidade média
Reagente de Fenton	minutos - horas
Persulfato	horas - semanas
Permanganato	acima de 3 meses
Ozônio	minutos -horas

Nesse ensaio, as amostras são agitadas em vidraria simples como béqueres ou pequenos reatores em batelada, enquanto se monitora a evolução da temperatura, pH e pressão. A evolução de temperatura e de pressão é nítida e importante para a reação exotérmica do reagente de Fenton. Para testes com ozônio, o sistema deve ser fechado para evitar que o ozônio escape e o gás deve ser borbulhado

nas amostras contaminadas. O monitoramento da pressão é importante para que se evitem acidentes.

A Figura 4 apresenta um aparato experimental, em escala laboratorial, utilizado em experimentos, realizados no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas/BIONANO – IPT, para avaliar oxidantes como persulfato, permanganato e reagente de Fenton, na remediação do lindano.



Figura 4 - Ensaio em reatores batelada agitados para avaliar a remediação do lindano

Fonte: dos autores

Demanda de Oxidante no Solo: Uma das principais etapas na avaliação da quantidade de oxidante a ser disponibilizada para remediação é determinar o quanto é consumido por reações com a matéria orgânica e inorgânica presente no solo. Durante a injeção, os técnicos responsáveis deverão garantir que a concentração de oxidantes injetada é maior que a demanda de oxidante no solo, de modo a viabilizar a disponibilidade de oxidante para que os contaminantes sejam degradados.

Os experimentos realizados para determinar a demanda de oxidantes no solo se baseiam em métodos colorimétricos em que se monitora a evolução da concentração do oxidante em contato com certa quantidade da amostra contaminada. Outros métodos de quantificação dos oxidantes também são possíveis, porém mais trabalhosos.

No caso de métodos colorimétricos, soluções de oxidantes com concentrações conhecidas são preparadas para se obter uma curva de concentração (Figura 5).

Figura 5 - Soluções padrão de diferentes concentrações de permanganato de potássio

Fonte: dos autores



A concentração das soluções pode ser associada à transmitância de luz em determinado comprimento de onda, determinada por equipamento de espectrometria de luz UV-visível.

Detalhes de procedimentos aplicados para determinação da demanda de oxidante do solo podem ser obtidos na norma técnica ASTM D 7262 (ASTM, 2007), para permanganato de potássio, como também na publicação de Huang, Counttney e Hoag (2002), para persulfato de sódio.

A análise de demanda de oxidante para o Reagente de Fenton e para o ozônio é complicada devido à instabilidade desses oxidantes e, até o momento da elaboração desse guia, não se verificou em literatura métodos eficientes para essa medição.

É possível estimar uma ordem de grandeza para a demanda de oxidante a partir das informações da composição química da área a ser remediada (HASELAW et al., 2003). Na ausência da possibilidade de se aplicar um método experimental, através de conceitos de estequiometria química de decomposição dos compostos orgânicos e redução de metais, estimar a demanda de oxidante para o Reagente de Fenton e para o ozônio. Essa metodologia fornecerá apenas uma ordem de grandeza da demanda, já que os compostos orgânicos são muitos e se trabalha com uma quantidade média de carbono total.

Teste em coluna: o ensaio com coluna de solo ajudará a prever os efeitos de transporte do oxidante na remediação do solo contaminado. Esse ensaio consiste em dispor o solo contaminado em uma coluna de $\frac{3}{4}$ " a 4" e, através dela, injetar em fluxo uma solução do oxidante (Figura 6).



Figura 6 - Coluna de solo equipado com um medidor de pressão

Fonte: dos autores

Com o ensaio em coluna, é possível prever os efeitos da diminuição da porosidade devido à sedimentação de partículas insolúveis como o dióxido de manganês; alterações da estrutura devido ao fluxo de solução; esforço necessário para permeação da solução e aumento de pressão devido à formação de gases, produtos da decomposição do reagente de Fenton.

Essas informações serão úteis para o projeto de testes pilotos e escalas maiores. Dependendo das dificuldades monitoradas durante esse ensaio, pode-se alterar o método de injeção de oxidante visando o aumento de permeação assim como métodos de alívio e coleta de gases produzidos durante a injeção.

Em testes realizados no IPT, em equipamento apropriado, foi possível

constatar pressões superiores a 200 bar devido à liberação de gases do reagente de Fenton em espaço confinado. Em caso de aplicação de reagente de Fenton em lugares fechados, sem exaustão para gases, como lugares pavimentados, o aumento de pressão pode causar acidentes durante a injeção.

Teste piloto: o teste piloto é o último teste antes da aplicação da tecnologia em toda a área contaminada. Nesse teste poderá ser determinado qual será o raio de influência de cada poço, se o método escolhido de injeção é o mais adequado, além de se poder prever a eficiência da remediação daquela área contaminada.

O teste piloto deve ser realizado na mesma área contaminada objeto de investigação. Os equipamentos utilizados como poços, ponteiras, bombas entre outros devem ser os mesmos que se pretendem empregar no tratamento de toda a área.

Inicialmente pode-se avaliar o raio de influência de cada poço através de um método simples: injeta-se água através do poço/ponteira de injeção em quantidade semelhante à solução calculada. Através de pequenas coletas de amostras em diferentes raios partindo do ponto de injeção, se monitora a umidade e por relação se determina o raio de influência (Figura 7). O raio de influência costuma variar entre 0 e 3 m e depende de fatores como condutividade hidráulica (Tabela 5 e Tabela 6) e heterogeneidades do solo.



Figura 7 - Raio de influência de um poço de injeção

Fonte: Elaborado pelos autores

O raio de influência servirá de base para determinar o número de poços que deverão ser empregados de modo a abranger toda a área contaminada, o que terá impacto direto nos custos do tratamento.

Durante os testes piloto, problemas inerentes ao método de injeção selecionado poderão ser avaliados e medidas corretivas poderão ser tomadas para que se melhore o desempenho da tecnologia. Essas medidas podem ser mudanças na montagem do sistema como a troca dos equipamentos, ou ainda, uma mudança do método de injeção.

Após o teste piloto, o monitoramento da área indicará a eficiência da técnica e ajudará na prospecção do tratamento de toda a área.

Simulação computacional: a simulação computacional pode ajudar a prever o escoamento dos oxidantes pelo solo contaminado. Técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD) são capazes de estimar os fluxos que ocorrem nos poros do solo e ajudar a determinar fatores de transporte como raio de influência e até mesmo as reações entre o oxidante e os contaminantes, desde que as cinéticas sejam bem definidas.

Para que a simulação produza resultados mais próximos da realidade, as propriedades dos oxidantes e do meio remediado devem ser bem dimensionadas, assim como, as condições de contorno do problema a ser simulado.

As simulações CFD podem ser realizadas em *softwares* comerciais de CFD ou em plataformas de livre acesso como OPENFOAM. Outros métodos de modelamento matemático de remediação podem ser encontrados no Capítulo 6 do livro publicado por Siegrist, Crimi e Simpkin (2011).

7.3. Remediação da área contaminada

O plano de remediação da área contaminada deve ser realizado a partir das informações levantadas como apresentado nas seções anteriores.

Esse plano deve conter a quantidade de oxidante necessário para remediação, número de poços a serem instalados para cobrir toda a área remediada, movimentação dos oxidantes devido a fluxos do aquífero, equipamentos necessários e custos envolvidos na remediação.

Quantidade de Oxidante: a quantidade de oxidante utilizada deve ser calculada a partir das informações da demanda de oxidante do solo, quantidade estequiométrica para destruir todos os contaminantes e condições do aquífero ou solo contaminado.

A massa total de oxidante (MO) deve ser a soma dos valores estequiométricos (OE) e da demanda de oxidante do solo (SOD), de acordo com a Equação 21, sendo que os valores de MO, SOD e OE devem ser representados em gramas de oxidante/kg de solo.

$$MO = SOD + OE \quad (21)$$

As quantidades estequiométricas devem ser calculadas a partir da estequiometria da reação de oxidação dos contaminantes alvos com o oxidante utilizado, como ilustrado na Equação 6 para o reagente de Fenton. A massa de contaminante a ser destruída é a mesma levantada no diagnóstico da área.

O cálculo das concentrações das soluções deve levar em conta o volume útil V_u , dependendo da porosidade efetiva do solo ϵ . O volume útil pode ser estimado pela Equação 22.

$$V_u = V_t \epsilon \quad (22)$$

Onde V_t é o volume total da região a ser remediada.

Para solos com baixa porosidade, é possível observar concentrações de oxidantes que superem o limite de saturação, isso pode acontecer com soluções de permanganato de potássio cuja solubilidade máxima é de 7 g/100 mL de água. Nesses casos deve-se considerar a aplicação de permanganato de sódio, cuja solubilidade é maior, ou ainda aplicar uma suspensão (lama) de permanganato de potássio.

Número de poços: o número de poços a serem utilizados pode ser calculado a partir do raio de influência obtido na etapa de teste piloto ou estimado via simulação computacional (Figura 7).

Fluxo do oxidante devido à movimentação do aquífero: na estimativa da área em que se vai aplicar o oxidante, também se deve levar em conta o fluxo da água subterrânea. A velocidade de infiltração (q_v) pode ser estimada pelo emprego da Equação 23 (USEPA, 2004).

$$q_s = K \left(\frac{dh}{dl} \right)^\varepsilon \quad (23)$$

Sendo dh/dl o gradiente hidráulico do aquífero (diferença máxima na elevação da pluma de água ou superfície potenciométrica [L]/distância entre os pontos do gradiente inferior e superior [L]), K é a condutividade hidráulica [L/T] e ε é a porosidade efetiva do solo (adimensional).

Equipamentos e Custos: o custo de processos de remediação *in situ* por oxidação química varia de área para área, dependendo das condições físicas e geoquímicas. O item de maior impacto nos custos da aplicação dessa tecnologia está no consumo de oxidante, que poderá variar de acordo com o seu SOD. Para estimativa econômica do processo de remediação de áreas contaminadas, devem-se considerar os custos com equipamentos, insumos, mão-de-obra, mobilização e desmobilização.

Custo de Instalação (CAPEX)

As despesas com capital para a remediação se concentram nos equipamentos necessários para a injeção. Os principais equipamentos são:

- tanques agitados para preparo de soluções;
- bombas para injeção;
- mangueira e tubulações para transporte;
- ponteiros de injeção de oxidantes;
- *Geoprobos* (equipamentos de injeção tipo *direct push*);
- instrumentação tais como medidores de temperatura e pressão.

Durante a especificação dos equipamentos deve-se levar em conta o uso de materiais que resistam à corrosão causada pelos agentes oxidantes.

Custo Operacional (OPEX)

As despesas operacionais são definidas para as três principais etapas operacionais, entre elas, o pré-tratamento, o tratamento e o pós-tratamento:

- diagnóstico da área contaminada;
- caracterização pré-tratamento: mão-de-obra, materiais, suprimentos e amostragem;
- custos de tratamento: mão-de-obra, oxidantes, aluguel de containers e outras estruturas necessárias;
- custo de monitoramento pós-tratamento: mão-de-obra, materiais e suprimentos, amostragem e análises químicas;
- descomissionamento: mão-de-obra, desmontagem e remoção dos equipamentos e estrutura após a remediação da área contaminada.

Os custos com oxidantes variam de acordo com as características do solo e dos contaminantes, tais como, níveis de contaminação, demanda de oxidante pelo solo, condutividade hidráulica, entre outros.

É possível encontrar na literatura alguns relatórios com descrição de custos envolvidos na remediação de áreas contaminadas; um exemplo é o relatório produzido pelo USDE (1999).

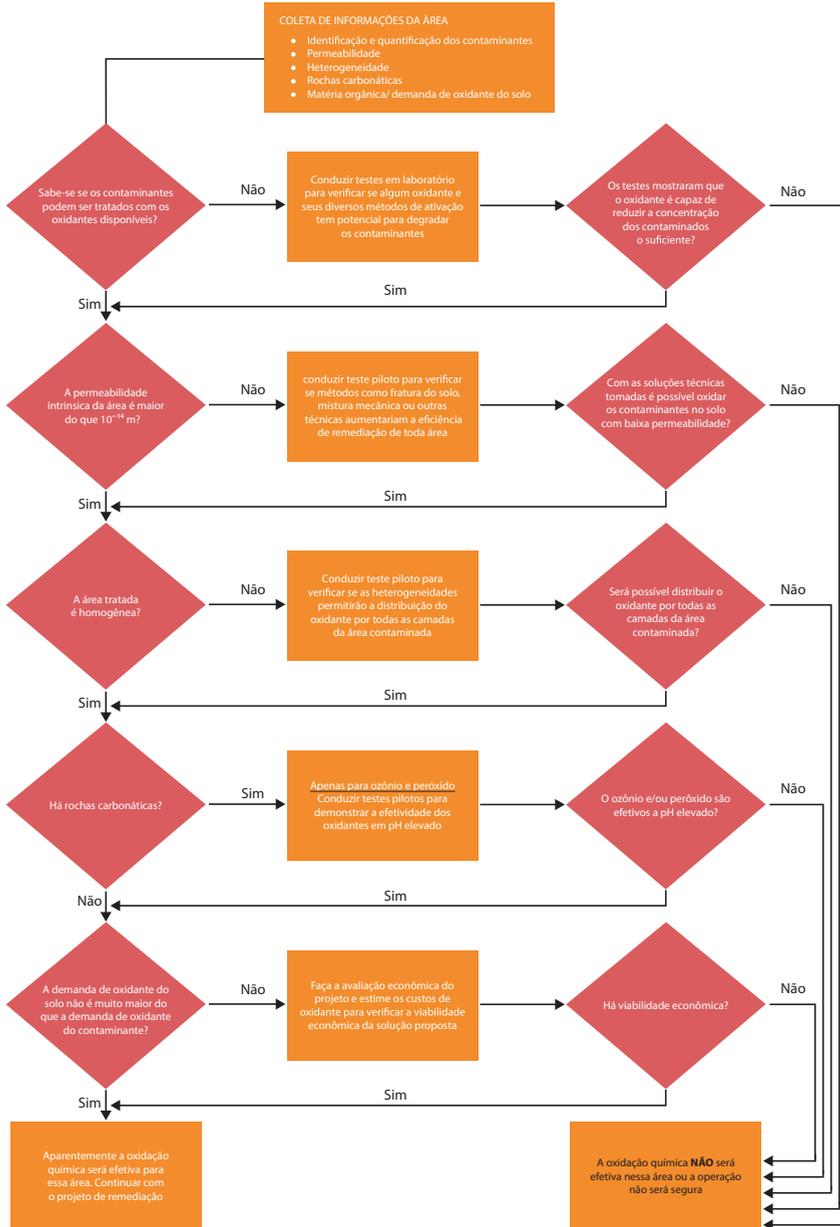
Esse relatório se refere a uma demonstração de remediação de solo contaminado com tricloroetileno (TCE) a uma concentração de 19 a 132 mg/kg de solo. O oxidante avaliado foi o permanganato de potássio em área aproximada de 4070 m², localizado em *Portsmouth Gaseous Diffusion Plant* (PORTS) durante a primavera de 1997.

Os custos da demonstração do tratamento foram de aproximadamente US\$ 562 mil dólares (1997).

Fluxograma de decisão: o fluxograma apresentado na Figura 8 resume as principais considerações no planejamento de remediação de áreas contaminadas por oxidação química.

Figura 8 - Fluxograma para avaliação de potencial efetividade da tecnologia de remediação por oxidação química

Fonte: adaptado de USEPA (2004)



Operação

Ponto de decisão

Como primeira etapa da avaliação para o planejamento, tem-se o levantamento de informações sobre a área objeto de remediação. Como descrito anteriormente, as principais informações são sobre os contaminantes presentes e informações geoquímicas como permeabilidade, heterogeneidade, tipos de minérios e matéria orgânica. Essas informações serão utilizadas para determinar a viabilidade da aplicação da tecnologia.

Os passos que se seguem pelo fluxograma mostra a avaliação das seguintes etapas:

Viabilidade de aplicação do oxidante: avaliar se um ou mais oxidantes, dentre os conhecidos, é (são) capaz(es) de tratar o contaminante. Uma consulta na Tabela 2 poderá ser útil nas escolhas a serem feitas.

Escoamento do oxidante pela área: avaliar se será possível a penetração do oxidante pela área contaminada e, caso contrário, avaliar a possibilidade de se criar meios para que isso seja possível. Uma consulta na Tabela 6 poderá ser útil nas escolhas e avaliação a ser feita. A escolha do método de injeção também influenciará no tipo de oxidante que será utilizado (Tabela 4).

Influência das heterogeneidades: avaliar se as heterogeneidades do solo, tais como presença de rochas, pneus, entulhos, etc., afetarão a injeção homogênea de oxidante em toda a área contaminada. Os problemas de heterogeneidade poderão influenciar na escolha do método de injeção (Tabela 6).

Presença de rochas carbonáticas: avaliar se a presença de rochas carbonáticas, tais como calcário, poderão alterar o pH do meio onde as reações acontecerão e influenciar no desempenho dos oxidantes. Uma consulta na Tabela 3 poderá ser útil para se definir o melhor tipo de oxidante, dependendo da condição geoquímica do meio.

Demanda de oxidante no solo: avaliar se a composição do solo afetará excessivamente o consumo de oxidantes. Neste caso, a Tabela 3 poderá ser útil na avaliação do oxidante, dependendo da concentração de matéria orgânica.

REFERÊNCIAS

ASTM - American Society For Testing And Materials. **ASTM D 7262**: Standard Test Method for Estimating the Permanganate Natural Oxidant Demand of Soil and Aquifer Solids, ASTM 2007.

BRADLEY, P. M.; SINGLETARY, M. A.; CHAPELLE, F. H. Chloroethene dechlorination in acidic groundwater: Implications for combining fenton's treatment with natural attenuation. **Remediation Journal**, v. 18, n. 1, p. 7-19, 2007.

BRYANT, J. D, WILSON, J. T. Fenton's in-situ reagent chemical oxidation of hydrocarbon contamination in soil and groundwater. **Remediation Journal**, v. 9, n. 4, p.13-25, 1999.

CAO, J. S.; ZHANG, W. X.; BROWN, D. G.; SETHI, D. Oxidation of lindane with Fe(II)-activated sodium persulfate. **Environmental Engineering Science**, v. 25, n. 2, p. 221-228, 2008.

CRIMI, M.; SIEGRIST, R. L. Geochemical effects on metals following permanganate oxidation of DNAPLs. **Groundwater**, v. 41, n. 4, p. 458-469, 2003.

DAÍ, Q.; REITSMA, S. Kinetic Study of Permanganate Oxidation of Tetrachloroethylene at a High pH Under Acidic Conditions. **Remediation Journal**, v. 14, n. 4, p. 67-79, 2004.

DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. **Tetrahedron**, v. 65, n. 4, p. 707-739, 2009.

FENTON, H. J. H. On a New Reaction of Tartaric Acid (Letter to the editor). **Chemical News**, v.33, p.190, 1876.

FURMAN, O. S.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Mechanism of Base Activation of Persulfate. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 16, p. 6423-6428, 2010.

GUEDES, A. M. F. M. **Oxidação química com reagente de Fenton**: aplicação às águas de cozimento da cortiça. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 1998.

HASELOW, J. S.; SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; JAROSCH, T. Estimating the total oxidant demand for in situ chemical oxidation design. **Remediation**, v. 13, n. 4, p. 5-16, 2003.

HUANG, K.; COUNTTENYE, R. A.; HOAG, G. E. Kinetics of heat-assited persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). **Chemosphere**, v. 49, n. 4, p. 413-420, Oct. 2002.

HULING, S. G.; PIVETZ, B. E. **In situ chemical oxidation**. Washington D.C.: EPA, 2006.

KAO, C. M.; HUANG, K. D.; WANG J. Y.; CHEN T. Y.; CHIEN H. Y. Application of potassium permanganate as an oxidant for in situ oxidation of trichloroethylene-contaminated groundwater: a laboratory and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 3, p. 919–927, May 2008.

LI, X.D.; SCHWARTZ, F. W. **Efficiency problems related to permanganate oxidation schemes**. Washington, D.C.: EPA, 2000.

SAHL, J.; MUNAKATA-MARR, J. The effects of in situ chemical oxidation on microbiological processes: a review. **Remediation Journal**, v. 16, n. 3, p. 57-70, 2006.

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

SIEGAL, J.; REES, A. A.; EGGERS, K. W.; HOBBS, R. L. In situ chemical oxidation of residual Inapl and dissolved-phase fuel hydrocarbons and chlorinated alkenes in groundwater using activated persulfate. **Remediation Journal**, v. 19, n. 2, p. 19-35, 2009.

SIGRIEST, R. L.; CRIMI. M.; SIMPKIN. T. J. **In situ chemical oxidation for groundwater remediation**. New York: Springer, 2011. 724p. (SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology, Book 3)

SIRGUEY, C.; SILVA, P. T. S.; SCHWARTZ, C.; SIMONNOT, M. O. Impact of chemical oxidation on soil quality. **Chemosphere**, v. 72, n. 2, p. 282-289, May 2008.

TSITONAKIE, A.; PETRO. B.; CRIMI, M.; MOSBAEK, H.; SIEGRIST, R. L.; BJERG, P. L. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technol**, v. 40, n. 1, p. 55-91, 2010.

USDE - United States Department of Energy. **In situ chemical oxidation using potassium permanganate**. Piketon: Department of Energy, 1999.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Chemical oxidation in: how to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers**. Washington D.C.: USEPA, 2004. (EPA 510-R-04-002)

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Field applications of in situ remediation technologies:** chemical oxidation. Washington D.C.: USEPA, 1998. (EPA 542-R-98-008)

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Technology status review:** in situ oxidation. Washington D.C.: USEPA, 1999. (Environmental Security Technology Certification Program - ESTCP).

VENNY, S. G.; NG, H. K. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p.295-317, 1 Dec. 2012.

VILHUNEN, S.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 9, n. 4, p. 323-330, 2010.

WERNER, P. G.; HELMKE, M. F. Chemical oxidation of tetrachloroethene in a fractured saprolite/bedrock aquifer. **Remediation Journal**, v. 14, n. 1, p. 95-107, 2003.

7

Processos químicos: nanorremediação

Eduardo Maziero Saccoccio e Sandra Lúcia de Moraes

Tecnologias emergentes como a nanorremediação têm sido incorporadas às tecnologias ambientais atualmente disponíveis visando à remediação de áreas contaminadas. Apesar de ser uma tecnologia recente, a nanotecnologia vem sendo bastante estudada e está evoluindo rapidamente com a promessa de remediar áreas contaminadas efetivamente, mesmo aquelas com difíceis condições de acesso.

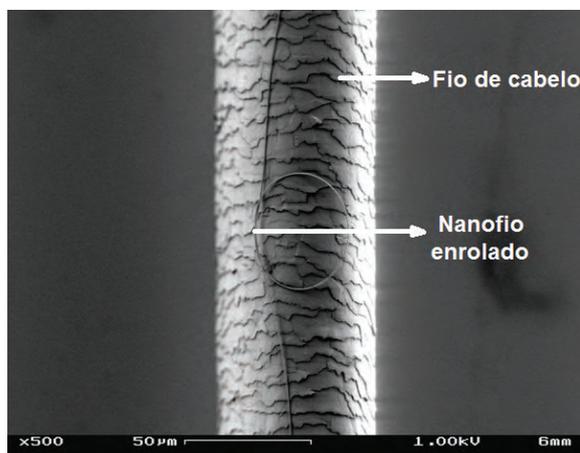
Nesse capítulo será apresentada uma introdução sobre nanorremediação por nanopartículas metálicas visando à elaboração de uma metodologia básica para estudos de remediação aplicando essa técnica. Sendo assim, o objetivo é contextualizar o leitor sobre as características físicas e químicas que garantem às nanopartículas seu potencial de degradação, bem como apresentar os principais parâmetros que devem ser analisados antes da tomada de decisão sobre a aplicação da tecnologia.

1. NANORREDIAÇÃO

Por definição, a nanorremediação caracteriza-se por um processo de aplicação de partículas com dimensões entre 1 e 100 nm (10^{-9} m) na remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas. Nessa faixa granulométrica as partículas muitas vezes exibem propriedades distintas daquelas observadas na escala micro e macroscópica, de modo que se torna possível o estudo de novas aplicações para os materiais (OTTO; FLOYD; BAJPAI, 2008; NOWACK; BUCHELI, 2007; BISAS; WU, 2005; ZHANG, 2003). No âmbito da remediação de áreas contaminadas, esses nanomateriais apresentam propriedades que atenuam as substâncias químicas de interesse, tanto através de processos de redução química quanto de catálise (KARN; KUIKEN; OTTO, 2009). Para ilustrar as dimensões envolvidas, a Figura 1 traz uma micrografia comparando um fio de cabelo e um nanofio enrolado.

Figura 1 - Microscopia comparativa entre um fio de cabelo e um nanofio enrolado

Fonte: Adaptada de Mazur Group, Harvard University (apud KEANE, 2010, p.9)



2. BREVE HISTÓRICO

Os estudos relacionados à aplicação ambiental dessas partículas se iniciaram a partir da década de 1990, alavancados pela descoberta de que alguns metais sofrem um processo de oxidação acelerada na presença de compostos orgânicos (GILLHAM; O'HANNESIN, 1994). Esse processo, que fundamentou os estudos nessa área, é conhecido por redução química e ocorre devido ao elevado potencial de redução apresentado por alguns metais, muitas vezes superiores aos dos contaminantes.

Os primeiros estudos almejando a remediação por redução química focavam na utilização de macro ou micropartículas metálicas no tratamento de diversos contaminantes. A partir dos bons resultados alcançados, as pesquisas se direcionaram para uma evolução tecnológica, buscando inovações para melhorar a eficiência das metodologias de degradação já conhecidas (GILLHAM; O'HANNESIN, 1994; MATHESON; TRATNYEK, 1994; GOTPAGAR et al., 1997; TRATNYEK et al., 1997; SAYLES, 1997).

Uma grande inovação apresentada por pesquisadores relacionava-se ao tamanho das partículas. Novos estudos demonstraram uma relação muito interessante entre os tamanhos do material, a sua área superficial e a sua eficiência na remediação. De acordo com as pesquisas, quanto menor o tamanho da partícula metálica utilizada, maior sua área superficial e, conseqüentemente, maiores taxas de descontaminação eram obtidas. Os resultados se mostraram muito eficientes e promissores, que a ideia de tamanho avançou a tal ponto, que nos dias atuais, os estudos se baseiam na utilização de partículas muito pequenas, na nanoescala (10^9 m).

3. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS: CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS

São vários os nanomateriais utilizados no âmbito da remediação, porém as nanopartículas metálicas são as mais aplicadas. Em meio aos diversos metais disponíveis para remediação, se observa uma grande preferência pelas partículas de ferro, isso por se tratar de um metal de grande disponibilidade (portanto, de baixo custo) e baixa toxicidade (NAGPAL et. al., 2010; WANG; PENG; HUANG, 2009). Além disso, algumas propriedades físico-químicas do ferro fazem dele um importante material no combate à poluição ambiental.

O ferro metálico é um agente redutor relativamente forte, com um potencial padrão de oxirredução de $-0,440V$ (em relação ao eletrodo de hidrogênio). Por apresentar essa característica redutora, o ferro pode atuar na redução de uma série de compostos, aí incluídos os pesticidas, compostos benzenoclorados, etanoclorados e etenoclorados, bifenilas policloradas (PCBs) e metais pesados, dentre outros. A Tabela 1 apresenta uma grande variedade de materiais com potencial uso em nanorremediação, com destaque para a vasta gama de contaminantes tratados pelas nanopartículas de ferro.

Tabela 1 - Potenciais poluentes remediados por nanorremediação

Fonte: Adaptada de Karn, Kuiken e Otto (2009); Zhang (2003) e Geiger et. al. (2010)

Tipo de nanopartícula	Poluente potencialmente remediado
Zeólitas nanocrystalinas	Tolueno, Dióxido de nitrogênio
Fibras de carbono ativadas	Benzeno, Tolueno, Xileno, Etilbenzeno, Íons de metais pesados
Nanotubos de carbono (NTCs)	Benzeno, Tolueno, Xileno, Etilbenzeno, Íons de metais pesados
Nanotubos de C com polímeros e Fe	p-nitrofenol benzeno, Tolueno, Dimetilbenzeno, Íons de metais pesados
NTCs de parede única	Trihalometanos
NTCs de múltiplas paredes	Íons de metais pesados, Clorofenóis, Herbicidas, Toxinas Microcistinas
Monocamadas Auto-montáveis sobre Suporte Mesoporoso	Íons inorgânicos, Metais pesados, Actinídeos, Lantanídeos, Radionuclídeos
Fotocatalisadores de TiO₂	Íons de metais pesados, Fenol, Poluentes aromáticos, Tolueno
Nanopartículas bimetalicas Pd/Fe	PCBs, Eteno clorados, Metano clorados
Nanopartículas bimetalicas de Ni/Fe e de Pd/Au	TCE, PCBs, Diclorofenol, Triclorobenzeno, Eteno clorados, Compostos orgânicos bromados
Nanopartículas de Fe⁰	Metanoclorados: Tetracloroeto de carbono, Clorofórmio, Diclorometano, Clorometano
	Benzenoclorados: Hexaclorobenzeno, Pentaclorobenzeno, Tetraclorobenzeno, Triclorobenzenos, Diclorobenzenos, Clorobenzeno
	Pesticidas: DDT, Lindano, PCBs
	Corantes orgânicos: Alaranjado II, Chrysoidin, Tropaeolin O, Laranja ácido, Vermelho ácido
	Corantes orgânicos: Alaranjado II, Chrysoidin, Tropaeolin O, Laranja ácido, Vermelho ácido
	Trihalometanos: Bromofórmio, Dibromoclorometano, Diclorobromometano
	Etanoclorados: 1,1,2,2-Tetracloroeteno, 1,1,1,2-Tetracloroeteno, 1,1,1-Tricloroeteno (TCA), 1,1,2-Tricloroeteno, cis-Dicloroeteno, trans-Dicloroeteno, 1,1-Dicloroeteno (DCA), Cloreto de vinila, Hexacloroetano
	Outros policlorados: Hidrocarbonetos, Pentaclorofenol, 1,1,1-tricloroetano, Dioxinas, 1,2,3-Tricloropropano, 1,2-Dicloropropano,
	Outros contaminantes orgânicos: N-nitrosodioetilamina, TNT, Triclorofluoretano (Freon 11), 1,1,2-Triclorotrifluoretano (Freon 113), 1,2-Dibromo-3-cloropropano, 1,2-Dibromometano, Nitrobenzeno, Clorobenzeno
	Ânions inorgânicos: Perclorato, Nitrato, Dicromato, Arsenato, Cromo, Níquel, Chumbo, Cobre, Zinco, Urânio, Selênio, Cádmio, Mercúrio.

A seguir são apresentadas algumas características físico-químicas que proporcionam às nanopartículas de ferro essa grande reatividade.

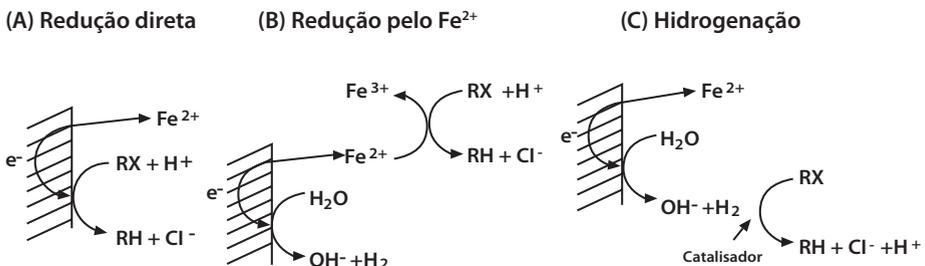
O ferro metálico (Fe^0) é um agente redutor que pode reagir tanto com o oxigênio dissolvido (OD) quanto com a água. Na presença de um agente oxidante, o Fe^0 oxida para Fe^{2+} (ion ferroso) liberando dois elétrons. Os elétrons disponibilizados ao meio são os principais responsáveis na redução de outros compostos presentes. Cabe salientar que o ferro metálico também pode reagir diretamente com o contaminante.

Além do ferro zero valente, o íon ferroso também pode atuar como agente redutor de alguns compostos, porém suas reações ocorrem de forma mais lenta quando comparadas ao ferro metálico. Nesse processo o Fe^{2+} oxida a Fe^{3+} (ion férrico) disponibilizando mais um elétron para redução dos contaminantes. Os mecanismos de reação mais aceitos atualmente foram propostos por Matheson e Tratnyek (1994), que propuseram a desalogenação dos compostos organoclorados ocorreria em três rotas básicas, ilustradas na Figura 2.

Na primeira rota (A) a desalogenação ocorre pela transferência direta de elétrons da superfície do metal para o composto organoclorado adsorvido na superfície da partícula. Na segunda rota (B) a reação ocorre a partir da redução do organoclorado pelo Fe^{2+} gerado no processo de corrosão do ferro metálico e na terceira rota (C) há a hidrogenação do contaminante pelo H_2 formado em condições anaeróbicas. Nesse caso, a reação se torna efetiva na presença de um catalisador, já que o acúmulo de H_2 na superfície do metal inibe seu processo de oxirredução e, conseqüentemente, a desalogenação dos compostos (MATHESON; TRATNYEK, 1994; TRATNYEK; JOHNSON, 2006).

Figura 2 - Rotas básicas de desalogenação de compostos organoclorados

Fonte: Adaptada de Matheson e Tratnyek (1994)



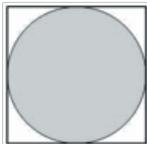
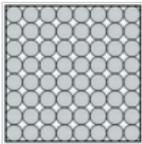
A área superficial específica das nanopartículas de ferro é um fator que afeta a química e as propriedades das partículas. Estudos comprovam que as nanopartículas possuem uma maior área superficial específica em relação às macro ou micro partículas. Tal característica faz com que esses materiais externem propriedades físicas e químicas distintas, independente do fato de compartilharem da mesma composição química que os materiais maiores.

O comportamento referente à área superficial específica é um dos fatores que ajudam a explicar a elevada reatividade das nanopartículas. Quanto maior a área superficial específica apresentada por uma partícula, maior a densidade de sítios com elevada reatividade intrínseca em sua superfície. Ou seja, quanto maior a sua área superficial, maior quantidade de sítios reativos e, conseqüentemente, maiores velocidades e taxas de degradação (LI et. al., 2006; USEPA, 2008). A Tabela 2 mostra uma comparação da área superficial disponível entre uma micropartícula e uma nanopartícula de ferro.

A estrutura típica das nanopartículas de ferro é denominada estrutura *core-shell* e desenvolve um importante papel na remediação ambiental. Assume-se que a reatividade das nanopartículas está relacionada à oxidação do núcleo de Fe^0 . Devido seu pequeno tamanho e grande área superficial, as nanopartículas de ferro podem ser facilmente oxidadas em contato com o ar. Por esse motivo, muitos pesquisadores utilizam as nanopartículas juntamente com uma camada de passivação, para protegê-las da oxidação (Figura 3). Essa camada de passivação pode ser formada por uma camada de óxido ou de um metal nobre (LI et. al., 2006).

Tabela 2 - Comparação da área superficial disponível entre micro e nanopartícula do ZVI para contato com os contaminantes

Fonte: Adaptada de Golder Associates (2011)

	Micro ZVI	Nano ZVI
Tamanho da partícula	10 – 100 μm	50 – 75 nm
Área superficial	10 m^2/Kg	30.000 m^2/Kg
Comparação da área superficial disponível		

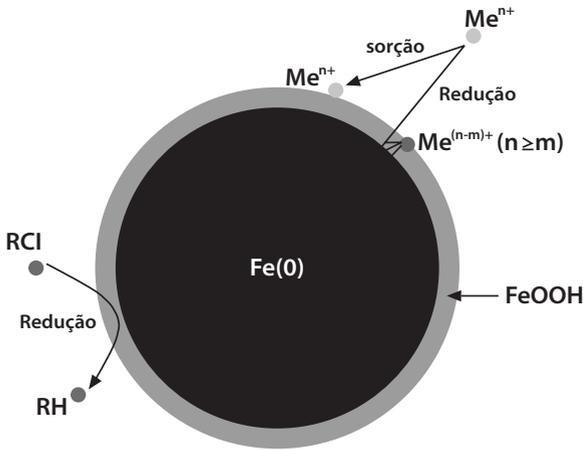


Figura 3 - Redução de organoclorado em metais por nanopartículas de ferro zero-valente

Fonte: Li et. al. (2006)

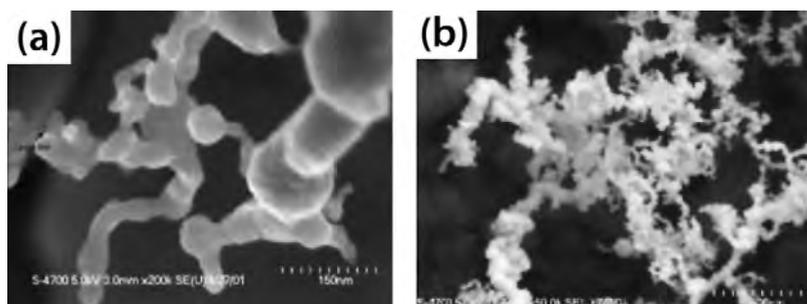
Além da passivação das partículas pelo ar, há passivação das nanopartículas de ferro zero valente por espécies oxidantes existentes no meio. Uma maneira de minimizar esse efeito seria limitar o volume de água utilizado no mecanismo de injeção, diminuindo a exposição do ferro às espécies oxidantes (GAVASKAR; TATAR; CONDIT, 2005).

As propriedades magnéticas e eletrostáticas das nanopartículas de ferro exercem um papel importante nos fluidos magnéticos, aplicações biomédicas e catálises. No entanto, essas características devem ser evitadas em se tratando de aplicações ambientais. Isso porque, sua atração magnética junto à suas interações eletrostáticas podem promover a aglomeração das partículas no fluido, ou ainda a adesão das partículas no meio (Figura 4). Além das propriedades magnéticas outros fatores também levam à aglomeração das nanopartículas, dentre eles, a concentração de partículas, a distribuição granulométrica e o potencial zeta (LI et. al., 2006; PHENRAT et al., 2007; PHENRAT et al., 2009).

Em uma aplicação real, a aglomeração das nanopartículas poderia promover a obstrução dos poros do meio, ou ainda, dependendo das características eletrostáticas, o próprio meio poderia atuar como um filtro aderindo as nanopartículas. Tal fato é indesejável porque em ambos os casos o transporte da suspensão de nanopartículas através do meio poroso ficaria limitado, diminuindo sensivelmente o desempenho da técnica de remediação. Outro problema motivado pela aglomeração é a redução da área superficial específica das partículas. Nesse caso, há uma queda no número de sítios reativos disponíveis o que, por consequência, leva a uma baixa na reatividade das partículas (PHENRAT et al., 2007; PHENRAT et al., 2009).

Figura 4 - (a) nanopartículas desagregadas e (b) nanopartículas agregadas

Fonte: Kecskes e Woodman (2003)



Sendo assim, torna-se necessária a busca por um equilíbrio entre todas estas variáveis ou por soluções técnicas de modo a maximizar a eficácia da tecnologia. Uma rota alternativa foi apresentada por He, Zhao e Paul (2010) em que descreveram como o problema de aglomeração foi contornado utilizando carboximetilcelulose (CMC), um polissacarídeo de baixo custo, como estabilizante.

3.1. Nanopartículas bimetálicas

A reatividade das nanopartículas de ferro pode ser aumentada a partir da formação de nanopartículas bimetálicas. São várias as combinações de metais que podem ser exploradas para remediação ambiental, dentre elas destacam-se as combinações de Fe/Pd, Fe/Ag, Fe/Pt e Fe/Ni. Essas partículas bimetálicas vêm sendo bastante estudadas devido a sua alta eficiência na remediação de uma série de contaminantes halogenados.

O princípio de atuação das partículas bimetálicas se baseia na utilização de um metal “base”, que será consumido para promover a degradação do contaminante, e outro metal associado, que age como “promotor” ou parceiro catalítico não consumido. Essa combinação aumenta a cinética da reação de óxido-redução, catalisando a reação. Dessa forma, essa combinação permite maximizar a velocidade e a eficiência da reação, favorecendo a obtenção de melhores taxas de degradação.

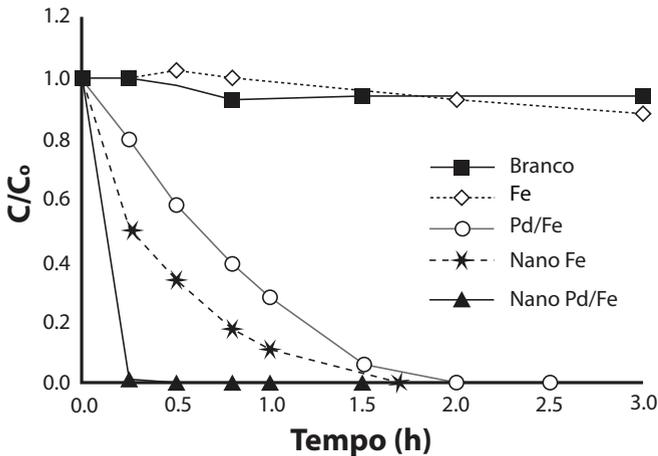
Wang e Zhang (1997) estudaram o efeito da incorporação de paládio (Pd) às partículas de ferro na degradação de tricloroeteno (TCE). Os pesquisadores compararam os resultados obtidos na reação entre TCE com quatro tipos de partículas: pó de ferro (Fe), pó de ferro modificado (Pd/Fe), nanopartícula de ferro (Nano Fe) e nanopartícula de ferro modificada (Nano Pd/Fe). O gráfico

comparativo dos resultados é apresentado na Figura 5.

Como pode ser observado na Figura 5, os resultados obtidos mostram degradação completa do TCE com 2 horas de reação com pó de ferro modificado (Pd/Fe), com 1,7 horas de reação com nanopartícula de ferro (Nano Fe) e com menos de 0,25 horas de reação com nanopartícula de ferro modificada (Nano Pd/Fe). Por outro lado, a concentração de TCE permaneceu constante durante as três primeiras horas de ensaio com pó de ferro. A partir da análise desses resultados fica evidente a influência positiva da incorporação de paládio nas taxas de degradação de TCE (WANG; ZHANG, 1997).

Figura 5 - Redução do TCE por partículas metálicas

Fonte: Wang e Zhang (1997)



Outros estudos já realizados mostraram que a incorporação de metais nobres ou catalíticos às partículas de ferro, promove tanto um aumento na constante de velocidade de reação quanto uma diminuição na energia de ativação da reação. Por exemplo, foi observado aumento em mais de 100 vezes da constante de velocidade da reação entre nanopartículas de Fe/Pd com tetraclorometano quando comparado à reação utilizando micropartículas de ferro. Em outro caso, a energia de ativação das nanopartículas Fe/Pd na transformação de tetracloroetileno (PCE) foi calculada em 31,1 kJ/mol, enquanto para as nanopartículas de ferro o valor calculado foi de 44,9 kJ/mol. Esses fatores geram reações mais rápidas e também reduzem a possibilidade de acúmulo e/ou formação de subprodutos tóxicos.

A Tabela 3 sumariza alguns exemplos de partículas bimetálicas relatadas na literatura, citando suas características e exemplos de aplicação.

Tabela 3 - Exemplos de partículas bimetalicas: Características e exemplos de aplicação

Fonte: adaptado de Geiger et. al. (2010)

Sistemas bimetalicos	Metal	Características e exemplos de aplicação
	Fe/Pd	A utilização de paládio é muito bem conhecida para a hidrogenação catalítica de compostos orgânicos. Apesar dessa combinação metálica, a utilização de paládio sozinho não necessariamente apresenta a mesma eficiência que o ferro sobre as mesmas condições. Assim, a combinação entre esses dois metais é muito vantajosa. Estudos demonstram que a constante de reatividade do sistema bimetalico Fe/Pd é 100 vezes maior do que ferro zero-valente sozinho para algumas reações, o que contribui para a queda acentuada dos subprodutos clorados e com menores tempos de reação
	Fe/Cu	Neste caso, ocorre a produção de partículas de ferro com uma camada heterogênea de revestimento de cobre. Um exemplo de contaminante tratado por partículas bimetalicas de Fe/Cu é o 1,1,1-tricloroetano
	Fe/Ni	A utilização de nanopartículas bimetalicas de Fe/Ni foi estudada na degradação do tricloroetileno, em que a descontaminação ocorreu 50 vezes mais rápido do que com utilização de nanopartículas de ferro. Estes resultados ressaltam a importância do contato eletrônico para a atividade catalítica. Como ocorre a desalogenação, os íons hidroxila liberados reagem formando óxidos de ferro, o que provoca a inativação da superfície do ferro. A vida ativa das nanopartículas Fe / Ni em TCE foi estimado em aproximadamente 300 dias
	Fe/Si	A combinação bimetalica de ferro e silício utiliza as propriedades de ambos os elementos a fim de remediar hidrocarbonetos clorados em meio aquoso. Quando se utiliza apenas ferro no meio, o hidrogênio da água é consumido pela descloração e, dessa forma, promove o aumento do pH da solução. Esse aumento do pH leva à oxidação da camada externa das partículas de ferro zero-valente. Quando silício também está presente, os íons hidróxido da água reativam a superfície do silício ($\text{SiO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HSiO}_3$), e o pH é reduzido novamente. Com isso, a combinação destes processos impede a desativação das partículas de ferro ao longo do tempo
Mg/Pd	Devido à formação de uma camada de auto-limitação de óxido de magnésio, a descloração de compostos orgânicos pelas partículas bimetalicas de Mg/Pd pode ocorrer na presença de oxigênio. Alguns exemplos de aplicação desse sistema bimetalico são a descloração completa do DDT (1,1-bis (4 - clorofenil) -2,2,2-tricloroetano) e a capacidade de desclorar as bifenilas policloradas, com mais eficiência que os metais zero-valente sozinhos	

Observa-se que mais de 50% das regiões contaminadas foi tratada com alguma forma de ferro zero valente, já que é um metal mais barato e melhor estudado para fins de remediação. Em relação aos tipos de meios tratados, observa-se uma predominância do tratamento em “águas subterrâneas”, chegando a mais da metade dos casos quando considerados “água subterrânea” e “solo e água subterrânea” juntos.

5. APLICAÇÕES IN SITU

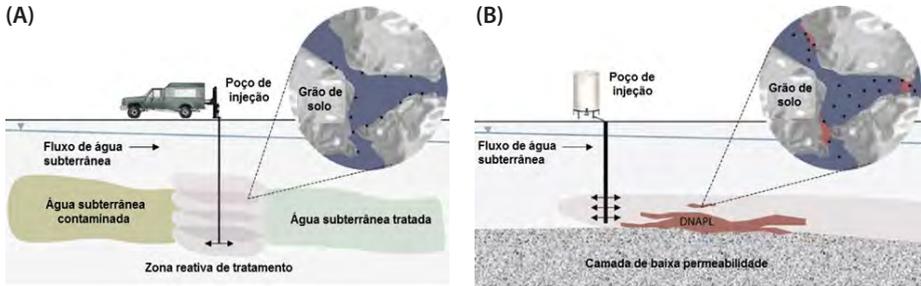
Karn, Kuiken e Otto (2009) destacam que a eficiência da nanoremediação depende de características específicas da área em que será aplicada. Assim, a caracterização adequada da área de estudo é fundamental, visando levantar informações geológicas, sobre as concentrações e tipos de contaminantes. Dentre as informações geológicas, hidrogeológicas e de subsuperfície estão incluídas a composição da matriz do solo, porosidade, condutividade hidráulica, gradiente e velocidade do fluxo de água subterrânea, profundidade do freático, e propriedades geoquímicas (pH, força iônica, oxigênio dissolvido, ORP e concentrações de nitratos, nitritos e sulfatos).

As nanopartículas podem ser injetadas diretamente sob pressão ou por ação da gravidade em solos contaminados, sedimentos ou aquíferos contaminados. Quando aplicadas em solos, as nanopartículas de ferro criam uma zona reativa de tratamento relativamente imóvel, tratando os contaminantes dentro do raio de influência da injeção. Nesse caso, as nanopartículas são injetadas sucessivamente em diferentes profundidades e em diferentes pontos até se atingir a zona de tratamento desejada.

No tratamento de solo e água subterrânea, dependendo da mobilidade das nanopartículas no meio poroso, cria-se uma pluma reativa de nanopartículas que flui juntamente com a água subterrânea agindo diretamente nos materiais contaminantes, como por exemplo, os DNAPL's, que são líquidos mais densos que a água, com baixa solubilidade podendo apresentar composição química simples ou complexa (LI et. al., 2006; TRATNYEK; JOHNSON, 2006). A Figura 8 ilustra os dois métodos de tratamento supracitados.

Figura 8 - Injeção de nanopartículas no solo para remediação de contaminantes. (A) zona reativa de tratamento formada por injeções sucessivas de nanopartículas de ferro; (B) formação de uma pluma reativa de nanopartículas agindo diretamente nos materiais contaminantes

Fonte: Adaptado de Tratnyek e Johnson (2006)



Outra técnica de aplicação das nanopartículas no tratamento de água subterrânea utiliza a recirculação. Nesse caso, as nanopartículas são injetadas em um poço de injeção e a água subterrânea extraída em um poço de extração a jusante no sentido do fluxo da água. A água extraída é misturada novamente com nanopartículas de ferro e são reinjetadas no poço de injeção.

Esse procedimento é interessante, pois permite que a água subterrânea se mantenha em contato com as partículas de ferro, ou seja, há um contato contínuo do contaminante com as nanopartículas. Além disso, a reinjeção previne a formação de grandes aglomerados de partículas. A Figura 9 ilustra o procedimento de recirculação descrito.

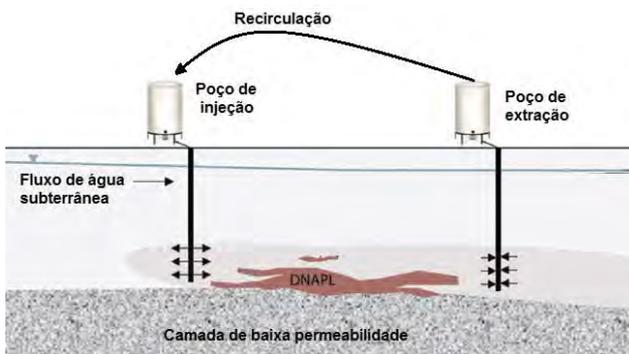


Figura 9 - Técnica de recirculação de água subterrânea

Fonte: Adaptada de Tratnyek e Johnson (2006)

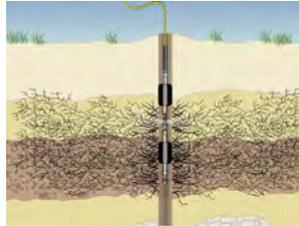
Antes de se fazer um processo de injeção, é necessário o conhecimento de alguns fatores que podem afetar a quantidade de nanopartículas a ser utilizada e os intervalos de injeção a serem aplicados, como: o volume de solo e água subterrânea contaminados, a concentração e a fase em que se encontra o contaminante, as características do aquífero, as características químicas da água e as taxas de biodegradação (U.S. NAVY WEBSITE ON NZVI, 2011; MULLER; NOWACK, 2010).

Os quatro métodos mais utilizados para injeção de nanopartículas no solo são descritos a seguir (U.S. NAVY WEBSITE ON NZVI, 2011):

- **Injeção direta** - envolve injeção por equipamento ou injeção estacionária para introduzir nanopartículas de ferro na zona de tratamento (Figura 10A). Nesse tipo de injeção são utilizados poços de injeção ou ponteiros de injeção cravadas diretamente no solo. A aplicação da suspensão de nanopartículas é aplicada diretamente nas regiões de maior concentração de contaminante por ação da gravidade ou com a aplicação de pressão.
- **Fraturamento pneumático** - utiliza uma ponteira especial para injeção de jatos de ar a altas pressões que criam uma rede de fraturas e caminhos preferenciais de fluxo em torno do ponto de injeção. Tal método melhora a distribuição das nanopartículas em meios que apresentam baixa condutividade hidráulica, porém a criação de caminhos preferenciais não promove uma distribuição homogênea das nanopartículas no meio (Figura 10B).
- **Injeção de líquidos atomizados** - combina uma mistura de fluidos com um gás transportador (por exemplo, nitrogênio) para criar um aerossol que pode ser disperso na zona de tratamento (Figura 10C).
- **Pulsos de pressão** - utiliza pulsos regulares de pressão durante a injeção da suspensão de nanopartículas, o que obriga a mistura a fluir através do subsolo. Os pulsos de pressão causam a dilatação da estrutura porosa do meio permitindo a entrada de uma maior quantidade de suspensão de partículas distribuídas de uma forma mais homogênea. Porém alguns estudos relatam a dificuldade de se injetar a suspensão em algumas profundidades desejadas (MULLER; NOWACK, 2010).

Figura 10 - Processos de injeção

Fonte: Adaptada de Pars Environmental (2010); ARS Technologies Inc. (2013); He, Zhao e Paul (2010)

(A) Injeção direta**(B) Injeção por fraturamento pneumático****(C) Injeção por atomização líquida**

De acordo com Muller e Nowack (2010) os valores de pressão utilizados para injetar as nanopartículas devem ser menores que 1-2 bar. Em pressões superiores, existe a possibilidade da suspensão não se distribuir horizontalmente no solo e, assim, ser forçada a voltar verticalmente para a superfície. Em tal situação corre-se o risco de que, junto com a suspensão de nanopartículas, sejam carregados os contaminantes para a superfície, expondo ainda mais a saúde das pessoas e a qualidade do meio ambiente.

Após a injeção das nanopartículas é observado um aumento do pH do meio, devido a formação de íons hidroxila (OH^-) na oxidação do ferro em meio aquoso, e uma diminuição no Potencial de Óxido-Redução (POR), devido as condições redutoras criadas pelas partículas.

Além do processo de injeção, as partículas também podem ser aplicadas diretamente em solos saturados e/ou águas superficiais por processos de escavação direta, na formação de barreiras reativas permeáveis (BRPs) a partir da instalação de trincheiras, ou misturadas diretamente no solo utilizando equipamentos apropriados de mistura de solo em profundidade. A escolha do método de aplicação dependerá de condições específicas do solo, incluindo a profundidade do tratamento e geologia característica da área. A Figura 11 ilustra os três exemplos de aplicação citados anteriormente.



Figura 11 - Outros processos de aplicação de nanopartículas. (A) Aplicação direta em solos saturados e/ou águas superficiais; (B) Mistura direta no solo; e (C) Abertura de trincheiras

Fonte: Adaptado de Adventus Group (2013)

6. VANTAGENS E LIMITAÇÕES

A nanorremediação apresenta uma série de vantagens que asseguram seu grande potencial como ferramenta de descontaminação. Porém, assim como em outras técnicas, a aplicação de nanopartículas apresenta algumas limitações que devem ser consideradas no processo de tomada de decisão.

O aumento na velocidade e nas taxas de degradação são apenas algumas das vantagens em relação às partículas maiores. Ainda nesse contexto, se destacam: os menores tempos de remediação devido aos rápidos tempos de degradação obtidos; a capacidade das nanopartículas se manterem em suspensão por maiores períodos de tempo, o que favorece uma maior mobilidade das partículas no meio; e o fato de serem transportadas em meios porosos e através do fluxo de água subterrânea podendo atingir maiores distâncias, aumentando o raio de influência da técnica.

Além das vantagens em relação ao tamanho da partícula, a nanorremediação também apresenta algumas vantagens operacionais, inclusive em relação às outras tecnologias, dentre as quais destacam-se (U.S. NAVY WEBSITE ON NZVI, 2011; ZHANG, 2003):

- pode ser empregada tanto em tratamentos *ex situ* quanto em tratamentos *in situ* de matrizes contaminadas;
- possibilidade de aplicação direta em fontes de contaminação, favorecendo a eliminação do problema e evitando maiores gastos com obras de engenharia;
- atinge os contaminantes em diferentes profundidades, incluindo as regiões mais profundas, em que outras tecnologias não são aplicáveis;
- curto tempo de duração da remediação;
- operação passiva que requer energia mínima de trabalho;
- não há necessidade de recorrente disposição de resíduos na superfície.

Apesar das vantagens da utilização de nanopartículas no tratamento de áreas contaminadas, o fato de ser uma tecnologia recente faz com que ela ainda apresente algumas limitações que necessitam ser avaliadas. Dentre essas limitações, destacam-se: a dificuldades de transferência dos resultados de laboratório para o campo; a dificuldade de prever a reatividade e movimento das partículas no meio; a produção de hidrogênio que pode reduzir a permeabilidade das nanopartículas; a possibilidade de acúmulo de intermediário da reação; a necessidade de aprimoramento de tecnologias para aplicação em campo, visando uma boa distribuição do nZVI no meio (MÜLLER; NOWACK, 2010).

Alguns outros fatores que limitam a aplicabilidade e eficiência da tecnologia são (U.S. NAVY WEBSITE ON NZVI, 2011):

- a tecnologia pode não apresentar custo-benefício para plumas grandes e dispersas;
- embora o preço de mercado das partículas tenha caído com o surgimento de mais fornecedores, a qualidade das nanopartículas ainda precisa ser avaliada antes da aquisição;
- questões relacionadas à longevidade das nanopartículas podem surgir, exigindo múltiplas injeções;
- necessita profundo conhecimento das características do fluxo hidráulico

para o estudo correto do mecanismo de distribuição das partículas no meio;

- considerações em relação ao armazenamento das nanopartículas devido seu alto poder reativo.

Embora os materiais nanométricos com ferro em sua composição sejam os mais amplamente empregados em remediação de áreas contaminadas, ainda há limitações quanto ao conhecimento das possíveis consequências ambientais de tal utilização. Até o presente, há poucos dados disponíveis tanto do potencial de bioacumulação de nanomateriais em espécies ambientalmente relevantes quanto de seus possíveis efeitos sobre comunidades microbacterianas. Há também registros de que alguns nanomateriais poderiam aumentar a biodisponibilidade de certos contaminantes hidrofóbicos, por exemplo, através do aumento da mobilidade desses contaminantes no solo e sedimentos de superfície.

Quanto à saúde humana, substâncias consideradas não tóxicas na escala macroscópica podem apresentar algum grau de toxicidade quando seu tamanho é reduzido até a escala nano, pois podem apresentar potencial de migração e ou acumulação em locais nos quais partículas maiores não ficariam, como nos alvéolos pulmonares. As nanopartículas poderiam também ser inaladas ou absorvidas através da pele, com impactos negativos para a saúde humana.

7. CUSTO

De acordo com um levantamento realizado por Müller e Nowack (2010), os preços das nanopartículas variam de acordo com a quantidade de puro ferro presente nas amostras (entre 100-125 €/kg). Os preços de amostras de nanopartículas em suspensão são difíceis de comparar já que a quantidade de ferro presente é muito variável. Por exemplo, a empresa japonesa TODA Kogyo Inc. oferece suspensões contendo de 30-70% de ferro enquanto a empresa NANOLRON, da República Tcheca, oferece amostras com quantidades de ferro variando entre 80-90%.

Um estudo realizado pela U.S. NAVY WEBSITE ON NZVI (2011), estima que o custo para realização de tratamento de áreas contaminadas utilizando ferro nanoparticulado, sairia em torno de 120-200 €/m³ de solo contaminado. Cabe salientar que os custos indiretos com gerenciamento de projeto, *design* e engenharia, seleção de fornecedores, suporte institucional, preparo de licenças e pagamento de taxas, interação regulamentar, caracterização da área, testes de

tratabilidade, execução e contingências não estão inclusos no intervalo de valor citado.

Os principais fatores que afetam o custo são: o tamanho da área a ser tratada, o número de poços de injeção e de monitoramento, o método de injeção, a quantidade de nanopartículas de ferro necessárias e o número de amostragens e de análises para monitoramento de desempenho e conformidade.

A Tabela 4 apresenta algumas empresas que fornecem partículas para remediação ambiental e outras que aplicam a tecnologia.

Tabela 4 - Lista de empresas que produzem e/ou aplicam partículas para remediação ambiental

Fonte: Elaborado pelos autores com dados de USEPA (2008)

Empresa	Produto	Web Site
ABSMaterials, Inc.	In Situ Iron-Osorb®	www.absmaterials.com
AdventusGroup	EHC®	www.adventusgroup.com.br
ARS Technologies, Inc.	Ferox sm	www.arstechnologies.com
Huff & Huff, Inc.	EZVI	huffnhuff.com
NANO IRON, s.r.o.	NANOFER STAR, NANOFER 25P, NANOFER 25S e NANOFER 25	www.nanoiron.cz
OnMaterials	Z-Loy™	www.onmaterials.com
Pacific Northwest National Laboratory	SAMMS™	samms.pnnl.gov
PARS Environmental, Inc	NanoFe™ e Nano-Ox™	www.parsenviro.com
Polyflon Company	PolyMetallix™	www.polyflon.com
RemQuest	EZVI	www.remquestonline.com
Toda Kogyo Corporation	RNIP	www.todakogyo.co.jp/docs/english

8. ETAPAS DA NANORREMEDIAÇÃO

A eficiência da nanorremediação depende de características específicas da área em que será aplicada. Por exemplo, a hidrogeologia da área influencia diretamente na mobilidade e no tempo de vida das partículas, enquanto a geoquímica aponta as potenciais substâncias, diferentes do contaminante de interesse, que podem reagir com as partículas metálicas. Assim, a primeira e fundamental etapa de um projeto de remediação é a caracterização adequada da área de estudo, bem como a determinação dos tipos de contaminantes e suas concentrações. Nesse primeiro estudo deverão ser levantadas informações geológicas visando à

determinação da composição da matriz do solo, sua porosidade, condutividade hidráulica, gradiente e velocidade do fluxo de água subterrânea, profundidade do freático, e propriedades geoquímicas (pH, força iônica, oxigênio dissolvido, potencial redox (ORP) e concentrações de nitratos, nitritos e sulfatos).

A sorção das nanopartículas ao solo e aquíferos depende da química de superfície (carga elétrica) das partículas do solo e das nanopartículas, química da água subterrânea (força iônica, pH e presença de matéria orgânica natural), e condições hidrodinâmicas (tamanho dos poros, porosidade, velocidade do fluxo e grau de turbulência). Esses fatores podem alterar a probabilidade de contato entre o contaminante e as nanopartículas, afetando diretamente a cinética e o rendimento da reação de descontaminação. A quantidade de oxigênio dissolvido e o pH do meio são fatores relevantes para a aplicação da tecnologia. A seguir, foi utilizado como exemplo, as partículas de ferro para avaliar a influência da concentração de oxigênio e do pH na eficiência de remediação.

De acordo com Gentil (1996), para que ocorra oxidação natural do ferro em água neutra ou praticamente neutra, é necessário que ela contenha oxigênio dissolvido. A velocidade de corrosão é acelerada no início e tende a diminuir com a formação de óxido, pois esse forma uma camada de passivação ao redor do metal que dificultará a difusão do oxigênio. Em água destilada, a concentração crítica de oxigênio, acima da qual a oxidação (corrosão) do ferro decresce, é de cerca de 12 ml de O₂ por litro. Com pH em torno de 10, a concentração crítica de oxigênio atinge o valor de 6 ml de O₂ por litro para água saturada de ar. Dessa forma, no âmbito de remediação ambiental, a presença de oxigênio dissolvido acelera a oxidação do ferro, diminuindo a quantidade do metal disponível para degradar os contaminantes.

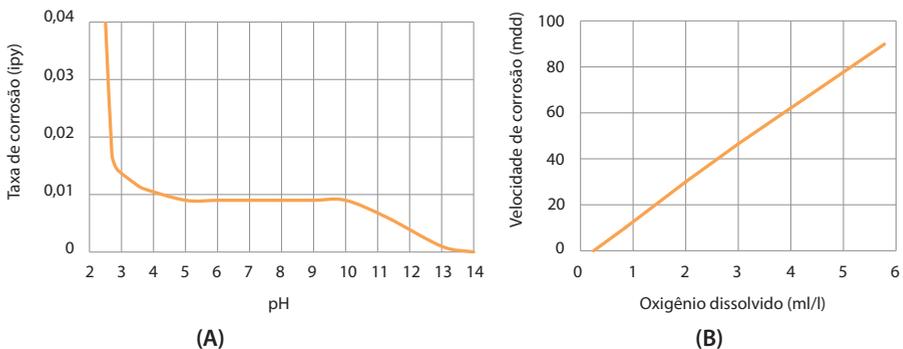
Em meios com pH baixo, com valores inferiores a 4, a oxidação natural do ferro aumenta devido a presença de íons hidrogênio no meio. Dessa forma, quanto mais ácido o meio, haverá mais íons hidrogênio e, por consequência, mais rapidamente as partículas de ferro serão consumidas. A redução do pH também aumenta a solubilidade dos produtos de oxidação o que expõe rapidamente a superfície do metal, acelerando sua oxidação. Além disso, a presença de oxigênio no meio acelera ainda mais o processo de oxidação do ferro, já que este consome os elétrons gerados na oxidação (GENTIL,1996). Ou seja, nessa faixa de pH o ferro sofre uma oxidação natural acelerada o que diminui sua disponibilidade para a degradação do contaminante de interesse, influenciando diretamente na sua eficiência e no cálculo da quantidade de partículas para remediação.

Em valores de pH entre 4 e 10, a oxidação natural do ferro independe do pH, dependendo apenas da quantidade de oxigênio dissolvido no meio. Com isso, observa-se taxas constantes de oxidação do ferro independente da variação do pH (GENTIL, 1996). Essa seria uma faixa ideal de pH para aplicação da tecnologia, já que ocorre uma taxa de oxidação constante, e relativamente baixa, aumentando a probabilidade do ferro entrar em contato com o contaminante. Além disso, a queda na concentração de oxigênio dissolvido no meio faz com que outros componentes passem a ser responsáveis pela oxidação do ferro, o que aumenta ainda mais a probabilidade de contato das partículas de ferro com o contaminante de interesse.

Por outro lado, com valores de pH acima de 10, meios básicos, apesar da oxidação natural do ferro ainda ocorrer pela presença de oxigênio dissolvido no meio, o aumento do pH melhora a estabilidade dos produtos de oxidação, promovendo uma passivação da superfície do metal. Tal passivação reduz a taxa de oxidação do ferro, formando uma barreira no entorno do metal (GENTIL, 1996). Sendo assim, nessa faixa de pH, as partículas de ferro estão pouco disponíveis para reduzir outros compostos, já que a camada de passivação formada, diminui a possibilidade de contato do ferro, tanto com o oxigênio quanto com o contaminante. A Figura 12 mostra a influência do pH e da quantidade de oxigênio dissolvido em água na velocidade de corrosão do ferro.

Figura 12 - (A) Influência do pH do meio na taxa de corrosão (oxidação) do ferro e (B) influência da quantidade de oxigênio dissolvido em água na velocidade de corrosão do ferro

Fonte: Adaptado de Gentil (1996).



Cabe salientar que a etapa de mistura da suspensão de nanopartículas antes de sua aplicação no meio favorece a oxigenação da suspensão. Com isso, ocorre uma oxidação natural das nanopartículas antes do contato com os contaminantes. Uma solução para minimizar esse efeito seria diminuir o tempo de preparo e mistura da suspensão.

A presença de nutrientes (nitratos e sulfatos, por exemplo) além de competir com os contaminantes na oxidação do ferro também favorece o desenvolvimento de microrganismos no meio, o que pode acentuar a ação corrosiva das partículas de metal. Esses microrganismos podem aumentar a velocidade de oxidação do ferro; modificar a resistência da camada de passivação do metal; e ainda originarem meios corrosivos (GENTIL, 1996). Todos esses fatores acentuam a oxidação natural do ferro diminuindo sua disponibilidade para degradar o contaminante. O potencial Redox, nesse caso, acaba sendo uma variável muito importante, já que ele pode servir como ferramenta para medir o risco de atividade microbiológica (GENTIL, 1996). A Tabela 5 apresenta uma relação entre o potencial Redox (ORP) e a atividade de bactérias redutoras de sulfato.

Tabela 5 - Relação entre o potencial Redox (ORP) e a atividade de bactérias redutoras de sulfato

Fonte: Gentil (1996)

Potencial Redox (mV)	Corrosão (oxidação)
> 400	Ausência
200-400	Ligeira
100-200	Moderada
< 100	Severa

A resistividade do meio, influenciada pela presença de água e sais solúveis, também é outro fator que afeta diretamente a oxidação natural do ferro. Nesse caso, baixas resistividades favorecem a oxidação do metal (GENTIL, 1996). A Tabela 6 relaciona a resistividade elétrica com a agressividade do solo.

Tabela 6 - Relação entre resistividade elétrica e agressividade do solo

Fonte: Gentil (1996)

Resistividade Elétrica (Ω cm)	Grau de agressividade
< 1000	Extremamente agressivo
1000-2000	Fortemente agressivo
2000-3500	Moderadamente agressivo
3500-5000	Pouco agressivo
5000-10000	Ligeiramente agressivo
> 10000	Não agressivo

Todas as variáveis supracitadas devem ser avaliadas antes da aplicação das nanopartículas para determinar onde elas podem se infiltrar na zona a ser remediada, e onde as condições são favoráveis à transformação dos contaminantes.

Com relação à quantidade de ferro a ser aplicada, esse cálculo pode ser efetuado de acordo com a estequiometria da reação entre o ferro e o contaminante de interesse, porém recomenda-se que as condições geoquímicas sejam consideradas para a determinação da quantidade suficiente de partículas. O oxigênio dissolvido (presente tanto na água para preparo das suspensões de nanopartículas quanto na água presente no meio) aliado à presença de outros componentes químicos que concorrem com os contaminantes e reagem com as nanopartículas, afetam diretamente o cálculo da quantidade de partículas a ser aplicada.

Após a caracterização adequada da área, a próxima etapa para uma remediação por nanotecnologia é a realização de testes em laboratório. Em um primeiro momento é importante a realização de ensaios visando avaliar o potencial das partículas de degradar o contaminante de interesse nos diferentes meios da área contaminada.

É importante que o responsável pelo projeto de remediação se assegure com relação à qualidade da nanopartícula a ser utilizada para remediação. Isso porque nota-se uma variabilidade entre as nanopartículas de ferro, mesmo naquelas que apresentam a mesma composição química. Propriedades como a reatividade, mobilidade e vida-útil das nanopartículas podem variar dependendo do processo de produção ou do fornecedor (LIU, et al., 2005; USEPA, 2008).

A partir da confirmação do potencial de degradação, novos ensaios devem

ser realizados para levantar a curva de degradação do contaminante e a eficiência de remediação em diferentes concentrações de partículas. Esses ensaios devem ser feitos em diferentes escalas.

Por fim, com os dados obtidos, é possível relacionar as quantidades de partículas utilizadas com a massa de contaminante, massa de solo ou volume de solo contaminado. Por exemplo, 0,2 g de nanopartícula de ferro por massa de contaminantes ($0,2 \text{ gFe}^0/\text{mg}_{\text{contaminante}}$) ou 20 kg de partícula por massa de solo ($20 \text{ kgFe}^0/\text{t}_{\text{solo}}$) ou 30 kg de ferro por volume de solo ($30 \text{ kgFe}^0/\text{m}^3_{\text{solo}}$). Essa primeira relação permite estimar a quantidade de nanopartícula a ser utilizada em maiores escalas. A Figura 13 apresenta um exemplo de ensaios em diferentes escalas, partindo de uma escala pequena com ensaios agitados realizados em frascos 125 mL, passando por ensaios estáticos em colunas de 10 cm e, por fim, ensaios em colunas maiores com 1 m de comprimento.

Cabe salientar que nesses ensaios, muitas vezes são criadas condições experimentais que favorecem o desenvolvimento da reação de degradação. Sendo assim, cabe ao responsável pelo projeto de remediação atentar para a necessidade de aplicação de um fator de segurança na quantificação das partículas.



(A)



(B)

Figura 13 - Ensaios em diferentes escalas: (A) ensaio estático em maior escala; (B) ensaio agitado para levantamento da curva de degradação; (C) ensaio estático em coluna pequena

Fonte: Elaborada pelos autores

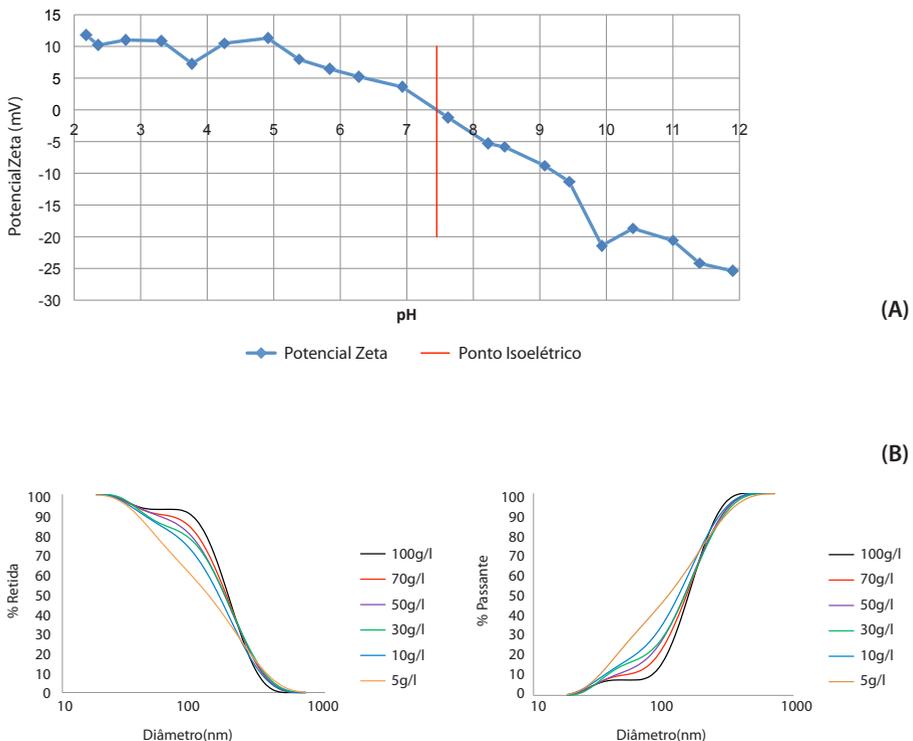


(C)

Outra etapa importante dos testes em laboratório é a caracterização das nanopartículas que serão utilizadas. Parâmetros como pH, potencial de oxi-redução (ORP), tamanho de partícula e potencial zeta são importantes na escolha da concentração de aplicação. Por exemplo, altas concentrações de nanopartículas apresentam um potencial de oxi-redução mais negativo, ou seja, fornecem ao meio características mais redutoras. Por outro lado, concentrações elevadas de nanopartículas apresentam maior interação magnética levando a um aumento no peso e tamanho médio das partículas por aglomeração, ou seja, há uma redução da mobilidade e da reatividade das nanopartículas no meio. Na Figura 14 são apresentados dois exemplos de análises, potencial zeta e distribuição granulométrica, que podem ajudar na determinação da melhor concentração de estudo para futuras aplicações.

Figura 14 - Caracterização das nanopartículas.
(A) potencial zeta e (B) distribuição granulométrica

Fonte: Elaborada pelos autores



Após comprovada a eficiência das partículas para a remediação, a terceira etapa do projeto é a elaboração de um teste piloto em campo, numa pequena área do local contaminado. Esse ensaio fornece melhores informações sobre a quantidade de partículas necessárias para o tratamento e os ajustes relacionados aos parâmetros de injeção. Além disso, a execução do teste auxilia na prevenção e compreensão de possíveis desafios que venham a acontecer em um tratamento de larga escala (MÜLLER; NOWACK, 2010). A Figura 15 apresenta um exemplo de teste piloto realizado pela equipe do Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas (LRAC) do Instituto de Pesquisa do Estado de São Paulo (IPT).



Figura 15 - Teste piloto com injeção de partículas de ferro em diferentes profundidades
Fonte: Elaborada pelos autores

Um importante parâmetro analisado durante esse teste piloto é o raio de influência do processo de injeção. Essa medida é realizada a partir da análise de alterações de parâmetros físico-químicos no entorno do ponto de injeção em diferentes profundidades. Por exemplo, faz-se a análise do pH, ORP e OD no entorno do ponto de injeção antes da aplicação. Essa análise pode ser feita por pontos de amostragem postos em cruz ao redor do ponto de injeção. Nesse caso, após aplicar as nanopartículas os mesmos parâmetros são monitorados novamente. No caso de haver alteração nos valores de pH, ORP e OD é indício de que a suspensão aplicada atingiu a distância até o ponto de amostragem. Caso não haja alteração nos valores é indício de que a suspensão aplicada não atingiu a distância entre o ponto de injeção e o ponto de amostragem, ou seja, o raio é menor que o estipulado.

A partir do raio de influência consegue-se estipular a área/volume de atuação das nanopartículas em cada ponto de injeção. Essa informação é importante, pois a partir dela são determinadas as quantidades de poços de injeção, as profundidades de aplicação e a distância entre poços que deverão ser instalados no tratamento em larga escala da área. Cabe ressaltar que quanto maior o número de pontos de injeção maior será o tempo de aplicação, acarretando em um maior custo da remediação.

No tratamento de água subterrânea, deve-se levar em consideração o sentido do fluxo da água e a velocidade de seu deslocamento. Esses fatores são importantes, pois afetarão o raio de influência da nanopartícula no processo de aplicação. A instalação de poços de monitoramento a jusante do ponto de injeção e no sentido do fluxo da água subterrânea ajudam a calcular o raio de influência nesse caso.

Em relação à degradação do contaminante, devem ser feitas análises periódicas para avaliar a redução da massa do mesmo no meio de interesse. Caso a redução da massa não apresente variação ao longo do tempo, significa que a reação de degradação não está mais ocorrendo, ou seja, é muito provável que a quantidade de nanopartícula aplicada não tenha sido suficiente para degradar todo contaminante até a concentração desejada. Nesse caso, são necessárias novas injeções de nanopartículas para compensar esse déficit inicial.

No caso de uma aplicação em larga escala, as novas injeções seriam realizadas apenas nos pontos que apresentassem massa de contaminante superior ao permitido pela legislação ambiental local.

Esse estudo de monitoramento fornece duas informações muito impor-

A injeção das nanopartículas no solo pode ser auxiliada por uma variedade de fluidos carreadores, os quais ajudam a promover uma melhor distribuição e transporte das partículas no solo. Dentre esses agentes, merecem destaque a água, o gás nitrogênio e alguns óleos vegetais, que são os mais comumente utilizados nesse tipo de tratamento.

Por fim, a última etapa do projeto de remediação, é o monitoramento continuado da área tratada. Para tanto, análises de solo e água subterrânea serão realizadas periodicamente avaliando o comportamento da concentração do contaminante. Recomenda-se que o monitoramento seja realizado semanalmente no primeiro mês após a aplicação e mensalmente nos meses subsequentes, sendo o mesmo necessário até não se observar alterações significativas nas concentrações dos contaminantes de interesse.

A partir dos dados obtidos nas campanhas de monitoramento é possível determinar a efetividade das nanopartículas no longo tempo de tratamento. No caso de não se atingir a meta de remediação, ou constatação de efeito “*rebound*” (aumento da concentração do contaminante após um período de tempo), novas injeções de nanopartículas devem ser realizadas. Sendo assim, há a necessidade de programação cuidadosa das campanhas e análise e compreensão dos dados obtidos, dependendo da situação, alterações no projeto devem ser realizadas.

Outra maneira de se acompanhar a atividade das nanopartículas no meio é a partir de análises do potencial redox (ORP) ao longo do tempo. Enquanto o meio apresentar potencial de redução elevado é indício de que as nanopartículas ainda estão agindo na área.

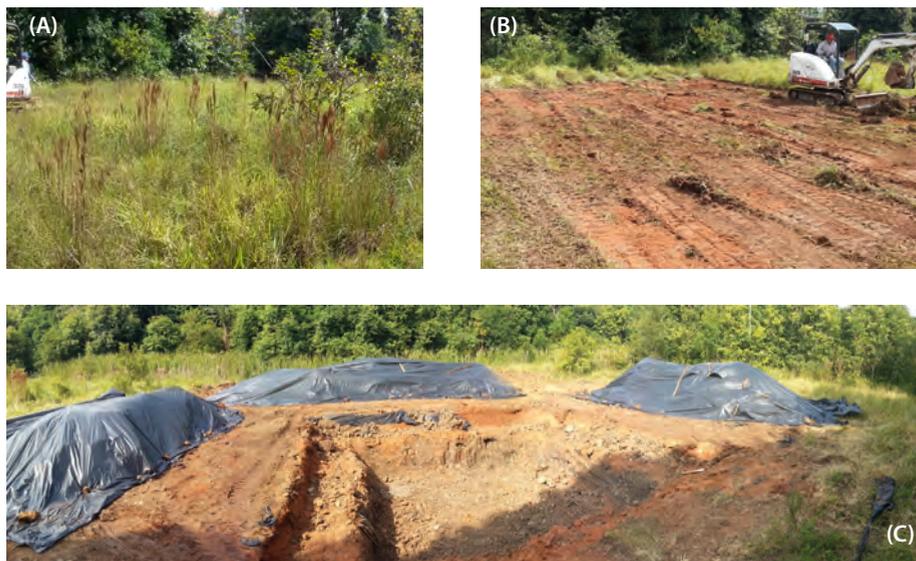
9. REQUISITOS MÍNIMOS DE APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA

Nesse tópico serão abordados os requisitos mínimos para que se possa dar início ao processo de aplicação da tecnologia, citando alguns materiais e equipamentos que são essenciais para a execução do projeto.

- **Área livre para circulação de pessoal e equipamentos:** dependendo do tamanho da área e da situação em que ela se encontra, pode haver a necessidade de algumas intervenções de modo a facilitar o acesso e transporte dos materiais e equipamentos. Na Figura 17 é apresentado um exemplo do preparo de uma pequena área realizado para facilitar o acesso das pessoas e equipamentos e, também, para expor a área a ser tratada.

Figura 17 - Preparo da área. (A) Área a ser tratada; (B) limpeza superficial para facilitar o acesso; e (C) exposição da área a ser tratada.

Fonte: Elaborada pelos autores



- **Estrutura para armazenamento de materiais, equipamentos e insumos:** é necessário um local seguro para guardar os materiais, equipamentos e insumos que serão utilizados durante o tratamento da área contaminada para evitar o constante transporte dos mesmos. Galpões ou containers podem ser utilizados com essa finalidade. A estrutura deve ser coberta, possuir ventilação e a equipe deve estar munida de equipamento de proteção individual (EPI) compatível com os reagentes que serão manipulados e com o contaminante a ser tratado.
- **Pontos de acesso à rede elétrica e a água:** alguns equipamentos necessitam de acesso à rede elétrica para serem utilizados. No geral, na ausência de pontos de acesso à rede elétrica, um gerador de energia movido a combustível fóssil pode ser utilizado. Caso não seja possível o acesso à rede pública de fornecimento de água, deverá ser reservado um espaço na área para a instalação de caixas d'água dependendo da disponibilidade e da infraestrutura do local. A água é essencial durante toda a etapa de tratamento, além de ser necessária no preparo das soluções com as partículas de ferro, ela também é utilizada na limpeza de materiais e equipamentos. O fornecimento dessa água pode ser feito através de caminhões pipa.

- **Estrutura básica de injeção de partículas:** para a injeção das partículas metálicas no meio é necessário um tanque com sistema de agitação para o preparo da suspensão de partículas de ferro. Para tanto, por se tratar de uma suspensão viscosa, recomenda-se a utilização de tanques com agitadores mecânicos acoplados em sua parte superior ou a utilização de agitadores mecânicos portáteis. Bombas de injeção com vazão máxima sugerida de 20 L/min e pressão regulável de até 500 psi para garantir o início e a entrada de material em qualquer profundidade. Gerador de energia com potência compatível aos equipamentos utilizados, caso não haja pontos de acesso à rede elétrica na área. Mangueiras de alta pressão para conectar a saída da bomba à entrada do poço de injeção. Equipamento para perfuração de poços ou cravação de hastes. E, por fim, ponteiros ou poços de injeção.

A Figura 18 apresenta o Sistema Móvel de Tratamento de Poluentes (SMTP), equipamento desenvolvido pela equipe do IPT com financiamento do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), que possui em sua estrutura os requisitos básicos tanto para injeção de suspensões de partículas de ferro quanto para a injeção de oxidantes.

Na Figura 19 é apresentado um fluxograma para auxiliar nos estudos de nanorremediação e na tomada de decisão sobre a utilização da tecnologia. O fluxograma engloba desde a etapa de pesquisa bibliográfica até a aplicação de um tratamento em larga escala.

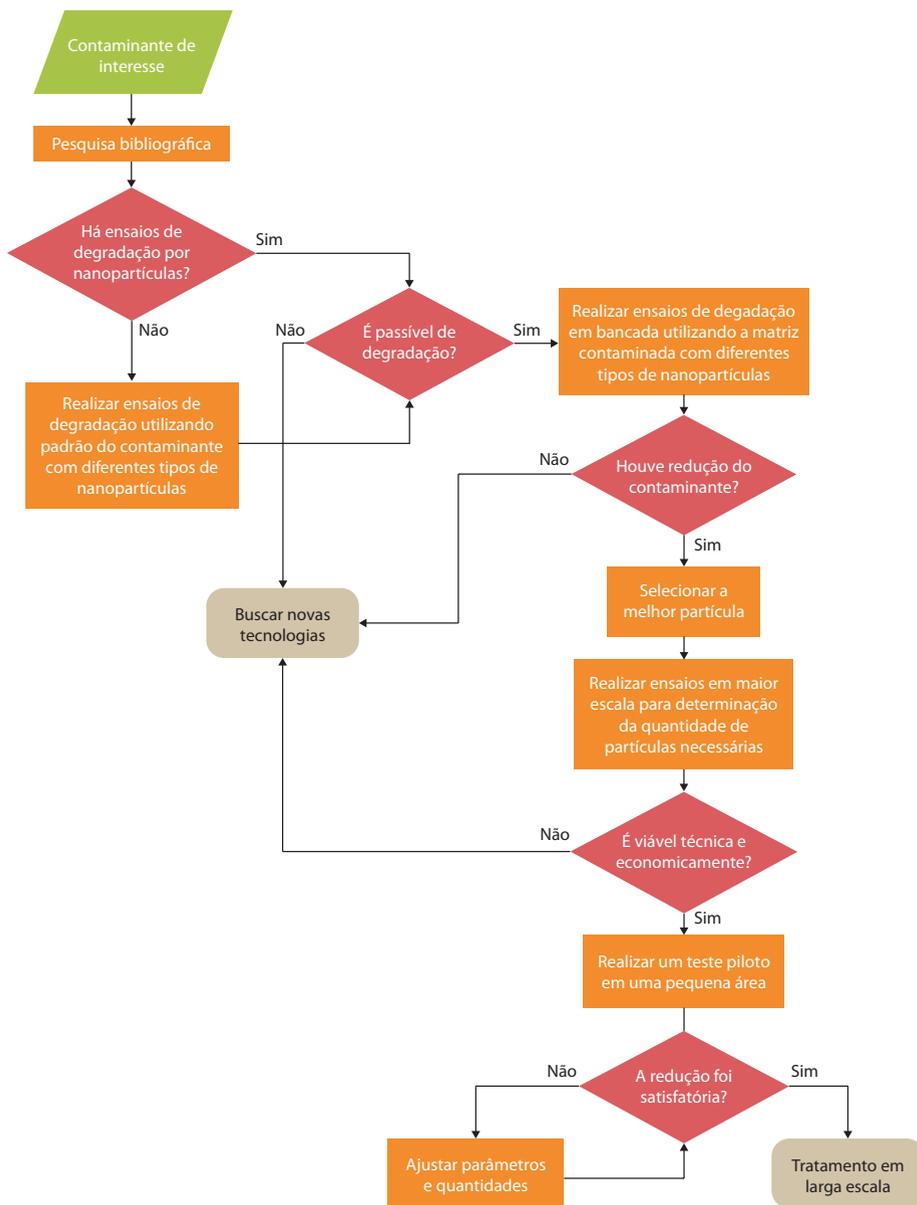
Figura 18 - Sistema Móvel de Tratamento de Poluentes (SMTP)

Fonte: Elaborada pelos autores



Figura 19 - Fluxograma de tomada de decisão

Fonte: Elaborada pelos autores



REFERÊNCIAS

ADVENTUS GROUP. EHC® **Produtos para remediação ambiental**. Disponível em: <<http://www.adventusgroup.com.br/recuperacao-remediacao-aguas-subterraneas-solos-contaminados/index.php/ehc/>>. Acesso em: 5 abr. 2013.

ARS TECHNOLOGIES INC. **Consulta geral a homepage**. Disponível em: <<http://www.arstechnologies.com>>. Acesso em: 3 jan. 2011.

BISWAS, P.; WU, C. Y. Nanoparticles and the Environment. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 55, n. 6, p. 708-746, 2005.

GAVASKAR, A.; TATAR L.; CONDIT, W. **Cost and performance report nanoscale zerovalent iron technologies for source remediation**. Port Hueneme, CA.: Naval Facilities Engineering Command, 2005.

GEIGER, C. L.; CARVALHO-KNIGHTON, K. M.; NOVAES-CARD, S.; MALONEY, P.; DEVOR, R. Review of environmental applications of nanoscale and microscale reactive metal particles. In: GEIGER, C. L.; CARVALHO-KNIGHTON, K. M. (Ed). **Environmental applications of nanoscale and microscale reactive metal particles**. Washington, DC: American Chemical Society, 2009.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345 p.

GILLHAM, R. W.; O'HANNESIN, S. F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. **Ground Water**, v.32, n. 6, p.958-967, Nov. 1994.

GOLDER ASSOCIATES. **Use of NZVI for ground water remediation**. Disponível em: <http://www.mutku.fi/files/day1/Tuomi_Nordrocs_NZVI_24.9.2008.pdf>. Acesso em: 4 jan. 2011.

GOTPAGAR, J.; GRULKE, E.; TSANG, T.; BHATTACHARYYA, D. Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron. **Environmental Progress**, v. 16, n. 2, p. 137-143, Summer 1997.

HE, F.; ZHAO, D.; PAUL, C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. **Water Research**, v. 44, n. 7, p. 2360-2370, Apr. 2010.

KARN, B.; KUIKEN, T.; OTTO, M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 12, p. 1823-1831, Dec. 2009.

KEANE, E. **Fate, transport and toxicity of nanoscale zerovalent iron (nzvi) used during superfund remediation.** 2010. 52 f. Dissertation (Master Environmental Management) - Nicholas School of the Environment, Duke University, Duke, 2010.

KECSKES, L. J.; WOODMAN, R. H. Effect of powder characteristics on the sinterability of microwave-plasma-synthesized iron nanopowders. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 8, p. 1041-1046, Apr. 2003.

LI, L.; FAN, M.; BROWN, R. C.; VAN LEEUWEN, J. H.; WANG, J.; WANG, W.; SONG, Y.; ZHANG, P. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 36, n. 5, p. 405–431, 2006.

LIU, Y.; MAJETICH, S.A.; TILTON, R. D.; SHOLL, D. S.; LOWRY, G. V. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 5, p.1 338-1345, Mar. 2005.

MATHESON, J. L.; TRATNYEK, P. G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. **Environmental Science Technology**, v. 28, n.1 2, p. 2045-2053, 1994.

MÜLLER, N. C.; NOWACK, B. **Nano zero valent iron – the solution for water and soil remediation?** [S.l.]: EMPA, 2010.

NAGPAL, V.; BOKARE, A. D.; CHIKATE, R. C.; RODE, C. V.; PAKNIKAR, K. M. Reductive dechlorination of α -hexachlorocyclohexane using Fe-Pd bimetallic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1/3, p. 680-687, Mar. 2010.

NOWACK, B.; BUCHELI, T. D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. **Environmental Pollution**, v.150, n. 1, p.5-22, Nov. 2007.

OTTO, M.; FLOYD, M.; BAJPAI, S. Nanotechnology for site remediation. **Remediation Journal**, v. 19, n. 1, p. 99-108, 2008.

PARS ENVIRONMENTAL INC. **NanoFe™ an innovative remediation technology for solids and groundwater.** Disponível em: <<http://www.parsenviro.com/nanofeaw-1.html>>. Acesso em: 1 maio 2010.

PEN - Project on Emerging Nanotechnologies. **Nanoremediation Map.** Disponível em: <http://www.nanotechproject.org/inventories/remediation_map/>. Acesso em: 2 maio 2013.

PHENRAT, T.; KIM, H-J.; FAGERLUND, F.; ILLANGASEKARE, T.; TILTON, R. D.; LOWRY, G. V. Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe⁰ nanoparticles in sand columns. **Environmental Science Technology**, v. 43, n. 13, p.5079-5085, 2009.

PHENRAT, T.; SALEH, N.; SIRK, K.; TILTON, R. D.; LOWRY, G. V. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. **Environmental Science Technology**, v. 41, n. 1, p. 284-290, 2007.

SAYLES, G. D. DDT, DDD, and DDE Dechlorination by Zero-Valent Iron. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 12, p. 3448-3454, 1997.

TRATNYEK, P. G.; JOHNSON, R. L. Nanotechnologies for environmental cleanup. **Nanotoday**, v. 1, n. 2, p. 44-48, May 2006.

TRATNYEK, P. G.; JOHNSON, T. L.; SCHERER, M. M.; EYKHOLT, G. R. Remediating ground water with zero-valent metals: chemical considerations in barrier design. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 17, n. 4, p. 108-114, 1997.

U.S. NAVY WEBSITE ON NZVI. **Nano scale zero valent iron (nZVI) technology**. Disponível em: <https://portal.navfac.navy.mil/portal/page/portal/NAVFAC/NAVFAC_WW_PP/NAVFAC_NFESC_PP/ENVIRONMENTAL/ERB/EMRG-NZVI>. Acesso em: 4 abr. 2011.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Nanotechnology for site remediation**: fact sheet. Washington, DC.: USEPA, 2008. (EPA 542-F-08-009).

WANG, C. B.; ZHANG, W. X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. **Environmental Science Technology**, v. 31, n. 7, p. 2154-2156, 1997.

WANG, Z.; PENG, P.; HUANG, W. Dechlorination of α -hexachlorocyclohexane by zero-valent metallic iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1/2, p. 992–997, July 2009.

ZHANG, W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. **Journal of Nanoparticle Research**, v.5, n. 3/4 p.323–332, Aug. 2003.

8

Processos biológicos: biorremediação

Patricia Leo, Rita de Cássia Paro Alli, Débora do Carmo Linhares,
Elda Sabino da Silva, Rosa Mitiko Saito Matsubara e
Maria Filomena de Andrade Rodrigues

Os microrganismos, em particular as bactérias, se sobressaem na capacidade de utilização de substâncias orgânicas naturais ou sintéticas como fonte de carbono e energia (ANTIZAR-LADISLAO, 2010). Esses microrganismos têm coexistido com uma imensa variedade de compostos orgânicos durante milhões de anos, o que contribuiu para um processo evolutivo que favoreceu o surgimento de enzimas capazes de transformar muitos componentes orgânicos por meio de diferentes mecanismos catalíticos. A grande variedade enzimática resultante pode servir de base para processos evolutivos posteriores quando um novo composto químico torna-se disponível, possibilitando a utilização do mesmo pelos microrganismos (DUA et al., 2002).

Anualmente, grandes quantidades de contaminantes impactam ambientes aeróbios e anaeróbios, como os aquíferos, corpos d'águas, solos e sedimentos terrestres e marinhos (GADD, 2010). Os contaminantes orgânicos são frequentemente classificados como biodegradáveis, persistentes ou recalcitrantes, de acordo com seu comportamento no meio ambiente. Os biodegradáveis são

suscetíveis à transformação biológica, os persistentes não são biodegradáveis em certos ambientes e os recalcitrantes resistem à biodegradação em uma ampla variedade de condições ambientais (ANTIZAR-LADISLAO, 2010).

Os microrganismos podem desempenhar um papel significativo na mitigação ou remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos do ambiente. Seu metabolismo é dependente da disponibilidade de aceptores e doadores de elétrons, nutrientes essenciais e íons necessários para o crescimento. Durante a evolução, os microrganismos desenvolveram diferentes mecanismos de captação e transformação de contaminantes, bem como estratégias para a sua imobilização ou mobilização (ANTIZAR-LADISLAO; GALIL, 2004).

A maioria das informações disponíveis sobre biodegradação de contaminantes orgânicos refere-se à degradação oxidativa, uma vez que as técnicas de cultivo aeróbio são relativamente mais simples. A atividade anaeróbia requer um meio redutor e pode ser estimulada utilizando melaço de cana, ácido láctico e proteínas do leite como fontes de carbono (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

A versatilidade metabólica dos microrganismos permitiu a exploração de seu potencial em remediar áreas impactadas com diferentes contaminantes nos processos chamados de biorremediação. Nesse capítulo, o foco de discussão refere-se à biorremediação microbiana, que explora a habilidade de microrganismos e/ou suas enzimas em reduzir a concentração (massa) e/ou a toxicidade de um grande número de contaminantes, tais como derivados de petróleo, PAHs (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos), PCBs (Bifenilas Policloradas), pesticidas clorados como o HCH (Hexaclorociclohexano) e metais pesados.

1. BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação é um processo em que organismos vivos são responsáveis por reduzir ou transformar especialmente os poluentes xenobióticos (agrotóxicos, corantes, fármacos, polímeros e resíduos plásticos) de áreas contaminadas, por meio de processos biológicos de degradação. Estudos mostram que, devido à complexidade química dos diferentes contaminantes, um processo de biorremediação bem sucedido é dependente da diversidade microbiana existente, a qual pode ser explorada através da aplicação de consórcios microbianos nas estratégias de tratamento proposto.

A biodegradação pode ocorrer via metabolismo principal, sendo que nesse processo os microrganismos utilizam o contaminante para a sua multiplicação, como fonte de carbono/nutriente e/ou energia (respiração). Muitas vezes

pode ocorrer a mineralização do contaminante, reduzindo-o aos seus constituintes mais simples como CO_2 , H_2O e sais (ALEXANDER, 1994; BORJA et al., 2005; FIELD; SIERRA-ALVAREZ, 2008).

Por outro lado, a transformação do contaminante pode ocorrer por cometabolismo, processo no qual um composto é fortuitamente degradado por enzimas ou cofatores ativos no metabolismo de outros substratos, em princípio sem gerar benefício para o microrganismo. Sendo assim, é necessário um substrato primário como fonte de carbono e, se o produto do cometabolismo for de difícil degradação, esse metabólito pode acumular no ambiente, podendo ou não causar danos. Essa forma de biodegradação evidencia a importância da diversidade microbiana, visto que uma espécie pode vir a transformar o produto de cometabolismo de outra, até se alcançar, eventualmente, a mineralização do composto (ALEXANDER, 1994; BORJA et al., 2005; FIELD; SIERRA-ALVAREZ, 2008).

2. CENÁRIO CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO DE PROCESSOS DE BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação não é um conceito novo, sendo um processo estudado desde meados dos anos 1940, em que o pesquisador Zobell foi o pioneiro (ZOBELL, 1946 apud ANTIZAR-LADISLAO, 2010). O primeiro registro de uso comercial de microrganismos de ocorrência natural se deu no final dos anos 1960, para remediar um acidente ambiental em Santa Bárbara (Califórnia USA). Bactérias previamente isoladas foram utilizadas com segurança para tratar um derramamento de petróleo prestes a atingir o fornecimento de água potável da região. Essa nova tecnologia de tratamento por biorremediação cresceu muito a partir desses anos, focada na degradação de hidrocarbonetos do petróleo.

Uma das primeiras divulgações científicas com foco na aplicação dessa técnica foi publicada nos anos 1980, quando uma lagoa próxima a Houston (EUA), contaminada com 20 milhões de litros de lixo químico orgânico (resíduo de óleo industrial, resíduos ácidos de galvanização, fenóis, bifenóis policlorados e metais), foi tratada usando a tecnologia de biorremediação fornecendo oxigênio e nutrientes ao processo (ANTIZAR-LADISLAO, 2010).

Atualmente, já se tem o conhecimento de diferentes classes de substâncias químicas suscetíveis à biodegradação em processos aeróbios ou anaeróbios. Destacam-se os hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno), ésteres e cetonas (acetona, metil etil cetona - MEK), hidrocarbonetos de petróleo (óleos combustíveis), solventes clorados (tricloroeteno e tetracloroeteno), hidrocarbonetos

poli aromáticos (antracenos, benzopirenos, creosoto), PCBs (aroclor) e cianidas (JUWARKAR: SINGH; MUDHOO, 2010).

No Quadro 1 verifica-se uma grande diversidade de microrganismos cuja participação em processos de biorremediação de diferentes contaminantes já foi descrita na literatura. A maioria dessas publicações refere-se a estudos acadêmicos em escala laboratorial, que tem impulsionado a discussão sobre a aplicação da biorremediação em diferentes ambientes contaminados.

Para a aplicação do processo de biorremediação vários fatores devem ser considerados, como: 1) condições físicas, químicas e biológicas do local contaminado; 2) concentração do contaminante; 3) tempo requerido para a degradação ou a remoção do composto alvo, conforme a técnica empregada e; 4) custo total para aplicação do processo escolhido.

Um programa de biorremediação bem sucedido geralmente requer a aplicação de estratégias customizadas para condições ambientais específicas. As estratégias propostas, em alguns casos, tem envolvido o uso de sistemas multifuncionais como consórcios microbianos, o que representa o ambiente de forma mais real do que os modelos baseados em um único componente (TYAGI, FONSECA; CARVALHO, 2011).

Quadro 1 - Microrganismos envolvidos na biodegradação de diferentes contaminantes

Fonte: Elaborado pelos autores

Microrganismo	Características da degradação / Contaminantes	Referência
Bactéria	Degradação aeróbia	
<i>Escherichia coli</i>	γ -HCH	Francis et al. (1975)
<i>Pandoreae</i> sp.	α -HCH e γ -HCH	Okeke et al. (2002)
<i>Pseudomonas</i> sp.	γ -HCH	Tu (1976); Nawab et al (2003)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	α , β , δ e γ -HCH	Kumar et al (2005); Farhadian, M. et al. (2008)
<i>Sphingomonas paucimobilis</i>	α , β , δ e γ -HCH	Adhya et al. (1996)
<i>Sphingomonas</i> sp	α , β , δ e γ -HCH	Boltner et al (2005), Vega et al (2007), Wu et al
<i>Sphingobium</i> sp	α , β , δ e γ -HCH	Ito et al (2007), Sahu et al (1990); Kumari et al
<i>Rhodococcus rhodochrous</i> , <i>Rhodococcus</i> sp., <i>Pseudomonas</i> sp., <i>Pseudomonas putida</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Achromobacter xylosoxidans</i> , <i>Cladophialophora</i> sp.	BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno)	
<i>Pseudomonas putida</i>	BTE (benzeno, tolueno e etilbenzeno), tricloroetileno.	
<i>Geobacteraceae</i>	BTX (benzeno, tolueno e xileno)	
<i>Rhodococcus pyridinovorans</i>	Benzeno, tolueno e m-xileno.	Farhadian, M. et al. (2008)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Benzeno	
<i>Pseudomonas putida</i>	Compostos aromáticos e cloroalifáticos	
<i>Ralstonia picketii</i> , <i>Burkholderia cepacia</i> , <i>Thauera aromatic</i> , <i>Geobacter grbiciae</i> , <i>Blastochloris sulfoviridis</i> , <i>Pseudomonas putida</i> , <i>Geobacter metallireducens</i>	Tolueno	
<i>Zoarcus</i> sp.	Etil-benzeno	
<i>Azoarcus toluolyticus</i>	Tolueno, m-Xileno.	
<i>Dechloromonas</i> sp.	Benzeno e Tolueno	

(continua)

Quadro 1 - Microrganismos envolvidos na biodegradação de diferentes contaminantes (continuação)

Microrganismo	Características da degradação / Contaminantes	Referência
Bactéria	Degradação aeróbia	
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> , <i>Alcaligenes denitrificans</i> , <i>Mycobacterium sp.</i> , <i>Pseudomonas putida</i> , <i>P. fluorescens</i> , <i>P. paucimobilis</i> , <i>B. cepacia</i> , <i>Comomonas testosteroni</i> , <i>Rhodococcus sp.</i> , <i>Corynebacterium renale</i> , <i>Moraxella sp.</i> , <i>Streptomyces sp.</i>	Naftaleno	
<i>Beijernickia sp.</i> , <i>P. putida</i> , <i>P. fluorescens</i> , <i>B. cepacia</i> , <i>Cycloclasticus sp.</i> , <i>Neptunomonas naphthovorans</i> , <i>Alcaligenes eutrophus</i> , <i>Alcaligenes paradoxas</i>	Acenafteno	
<i>Aeromonas sp.</i> , <i>A. faecalis</i> , <i>A. denitrificans</i> , <i>Arthrobacter polychromogenes</i> , <i>Beijernickia sp.</i> , <i>Micrococcus sp.</i> , <i>Mycobacterium sp.</i> , <i>P. putida</i> , <i>P. paucimobilis</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>Rhodococcus sp.</i> , <i>Vibrio sp.</i> , <i>Nocardia sp.</i> , <i>Flavobacterium sp.</i> , <i>Acinetobacter sp.</i> , <i>Bacillus sp.</i> , <i>Comomonas testosteroni</i> , <i>Acidovorax delafieldii</i>	Fenantreno	Cerniglia, (1992)
<i>Beijernickia sp.</i> , <i>P. putida</i> , <i>B. cepacia</i> , <i>Arthrobacter sp.</i> , <i>Acinetobacter sp.</i> , <i>C. testosteroni</i> , <i>Sphingomonas sp.</i> , <i>Gordona sp.</i>	Antraceno	
<i>Aeromonas denitrificans</i> , <i>Mycobacterium sp.</i> , <i>P. putida</i> , <i>P. paucimobilis</i> , <i>B. cepacia</i> , <i>Rhodococcus sp.</i> , <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> , <i>Acidovorans delafieldii</i> , <i>Gordona sp.</i> , <i>Pasteurella sp.</i>	Fluoranteno	
<i>Aeromonas denitrificans</i> , <i>Mycobacterium sp.</i> , <i>Rhodococcus sp.</i> , <i>P. paucimobilis</i> , <i>P. cepacia</i> , <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> , <i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	Pireno	

(continua)

Quadro 1 - Microrganismos envolvidos na biodegradação de diferentes contaminantes (continuação)

Microrganismo	Características da degradação / Contaminantes	Referência
Bactéria		
Degradação aeróbia		
<i>Rhodococcus sp.</i> , <i>P. marginalis</i> , <i>P. paucimobilis</i> , <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> , <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> , <i>Agrobacterium sp.</i> , <i>Bacillus sp.</i> , <i>Burkholderia sp.</i>	Criseno	
<i>Aeromonas denitrificans</i> , <i>Beijernickia sp.</i> , <i>P. putida</i> , <i>P. paucimobilis</i> , <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> , <i>Agrobacterium sp.</i> , <i>Bacillus sp.</i>	Benzo [a]antraceno	Cerniglia, (1992)
<i>P. paucimobilis</i> , <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> .	Dibenzo[a,h]antraceno	
<i>Achromobacter sp.</i> , <i>Acinetobacter sp.</i> , <i>Alcaligenes eutrophus</i> , <i>Alcaligenes faecalis</i> , <i>Arthrobacter</i>	PCB	Mhiri e Marsac, 1997, Dercová et al., (1999).
<i>Bjerkandera adusta</i> , <i>Anthracocephillum discolor</i>	pentaclorofenol	Rubilara et al (2007); Cea et al (2010)
Consórcio Bacteriano		
<i>P. fluorescens biovar II</i> , <i>P. diminuta</i> , <i>P. fluorescens biovar I</i> , <i>B. pseudomallei</i> , <i>P. putida</i> , <i>Flavobacterium sp</i> , <i>Vibrio aginolyticus</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>P. stutzeri</i> , <i>P. fluorescens biovar</i>	α , β , δ e γ -HCH	Murthy & Manonmani (2007)
Bactéria		
Degradação anaeróbia		
<i>Citrobacter freundii</i>	γ -HCH	Jagnow et al. (1977)
<i>Clostridium rectum S-17</i>	γ -HCH	Ohisa & Yamaguchi. (1978)
<i>Desulfobacterium cetonicum</i> , <i>Desulfobacula toluolica</i>	Tolueno	Farhadian, M. et al. (2008)
Fungos		
Degradação aeróbia		
DSPM95	γ -HCH	Tekere (2002)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	γ -HCH	Bumpus et al. (1985); Hossain et al (2003)
<i>Phanerochaete sordida</i> , <i>Trametes hirsutus</i> , <i>Cyathus bulleri</i>	γ -HCH	Singh & Kuhad. (2000)
<i>Pleurotus eryngii</i> , <i>Pleurotus florida</i> , <i>Pleurotus sajor-caju</i>	γ -HCH	Arisoy (1998)
<i>Pleurotus ostreatus</i>	α , β e γ -HCH	Phillips et al (2005)

3. ESTRATÉGIAS E TIPOS DE BIORREMEDIAÇÃO

Os processos de biorremediação podem ser aplicados *in situ* ou *ex situ*. Em ambos os casos, esses processos podem ser acelerados pela adição de componentes que estimulem a biodegradação do contaminante pela população microbiana autóctone, ou seja, própria do local (bioestimulação). A biorremediação também pode ser acelerada pela injeção de microrganismos, da própria área contaminada ou não, cultivados e amplificados em laboratório (bioaumentação). A bioaumentação também pode envolver adição prévia de componentes que favoreçam os microrganismos, criando condições favoráveis para a atividade microbiana.

A bioestimulação é realizada por meio da adição de sais, fontes de carbono, aceptores de elétrons (oxigênio, nitrato, sulfato e dióxido de carbono), enzimas extracelulares e/ou emulsificantes/surfactantes ao ambiente a ser remediado, assim como correção de umidade e pH, entre outras possibilidades. O objetivo dessas interferências é favorecer a disponibilização e metabolização do contaminante (GAYLARDE; BELLINASO; MANFIO, 2005). Mais recentemente, a utilização de nanopartículas vem sendo explorada em ações para remediação, podendo favorecer alguns processos de biorremediação por meio de alteração do potencial redutor do ambiente (XIU et al., 2010). A bioestimulação pode ser generalista ou específica, no último caso visando favorecer um grupo de microrganismos de interesse (RIEGER et al., 2002). A suplementação específica tende a ser mais eficiente, mas depende do conhecimento prévio da microbiota local.

A bioaumentação é caracterizada pela inserção de microrganismos que utilizam os contaminantes orgânicos presentes no meio como fonte de carbono e/ou energia, ou que produzam substâncias capazes de tornar o contaminante mais biodisponível. As opções mais frequentemente utilizadas para bioaumentação são: adição de culturas bacterianas puras pré-adaptadas, adição de consórcios microbianos pré-adaptados ou introdução de bactéria geneticamente modificada. Os microrganismos inseridos podem ter sido previamente isolados do meio ambiente ou selecionados de coleções de cultura. Todas essas estratégias levam à adição de genes relevantes para o processo de biodegradação, que podem eventualmente ser transferidos para microrganismos já existentes no local por meio de processos de transferência horizontal de genes (EL FANTROUSI; AGATHOS, 2005).

Uma vez comprovada a capacidade de degradação por um determinado microrganismo, ou ainda pela combinação de várias espécies (consórcios), deve-se adotar um modelo de estudo em microcosmo para verificar o potencial de adaptação/competição com a microbiota autóctone, comparando-se os resulta-

dos e a cinética obtidos.

3.1. Biorremediação *in situ*

Nesse guia a biorremediação *in situ* está dividida em intrínseca e com intervenção.

3.1.1. Biorremediação intrínseca

Na biorremediação intrínseca, também denominada de atenuação natural, acontece a remediação passiva do solo envolvendo a ocorrência de diversos processos de origem natural, como biodegradação, volatilização, dispersão, diluição e adsorção (BENTO et al., 2005). A principal vantagem do processo de atenuação natural é que mesmo sem o acréscimo de nutrientes ao solo ou a adequação de qualquer condição ambiental, a redução da concentração do contaminante pode acontecer de maneira eficiente e contínua.

3.1.2. Biorremediação *in situ* com intervenções

Quando as condições naturais não são adequadas para o metabolismo microbiano de interesse, a eficiência dos processos de biorremediação pode ser aumentada por meio de intervenções artificiais planejadas, que promovam melhoria das condições físico-químicas do meio contaminado. Para aumentar sua capacidade metabólica, as populações microbianas que ocorrem naturalmente podem ser estimuladas por meio da suplementação/ disponibilização de fatores de crescimento que podem ser fonte de carbono, nutrientes minerais e/ou aceptores de elétrons, como o oxigênio. A introdução de microrganismos que promovem a degradação do contaminante também é um procedimento explorado.

Quando essas adições são realizadas diretamente na zona saturada, ou seja, abaixo do lençol freático, esse procedimento é conhecido como *biosparging*. Por vezes, essa intervenção pode ser complementada pela extração do material volatilizado livre na zona não saturada. A aplicação na zona não saturada, por sua vez, caracteriza o procedimento de bioventilação (Figura 1).

Nesse processo os contaminantes podem ser mineralizados, transformados e/ou imobilizados pelos microrganismos. Em geral, a prática tem aplicação limitada, pois o tratamento é feito para camadas de solo que variam entre 10 a 35 cm de altura (KUMAR et al., 2011) para favorecer a biodegradação aeróbia do contaminante.

Compostagem: é um processo aeróbio no qual os materiais orgânicos não perigosos como esterco ou resíduos agrícolas são biologicamente decompostos. Solos contaminados podem ser misturados com esses materiais orgânicos, cuja presença pode favorecer o desenvolvimento da população microbiana (SINGH, 2008). Os processos convencionais de compostagem compreendem tipicamente quatro grandes estágios microbiológicos delimitados em relação à temperatura: mesófilo, termófilo, resfriamento e maturação. Durante esses estágios a estrutura da comunidade microbiana pode mudar e conseqüentemente o tipo de material que será transformado em cada fase.

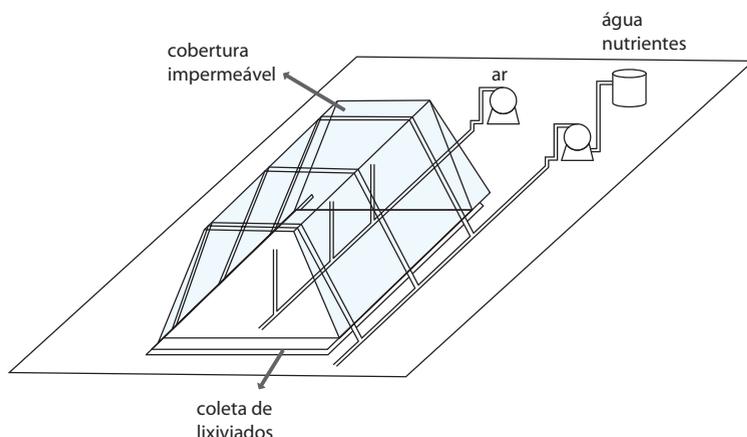
Biopilha: é um sistema híbrido de *Landfarming* e de compostagem. Normalmente usado para o tratamento de contaminação de solos com hidrocarbonetos de petróleo. É uma versão mais elaborada do *Landfarming* que tende a controlar perdas físicas dos contaminantes por lixiviação e volatilização devido ao isolamento do solo contaminado durante o tratamento. A biopilha apresenta um ambiente favorável para desenvolvimento de microrganismos aeróbios e anaeróbios em condições controladas. Além disso, o isolamento do material evita a dispersão de partículas que podem carregar o contaminante e eventualmente microrganismos, protegendo o entorno (Figura 2).

Reatores: são utilizados em biorremediação com o objetivo de remover rapidamente os contaminantes presentes em água, solos e outros resíduos. No caso de resíduos sólidos, o material transferido para esses reatores é tratado em fase semi-sólida ou lamosa. Para tanto, os resíduos são triados para a retirada de pedras e entulhos antes de serem misturados com água (SEABRA, 2008). Normalmente, a lama contém de 10 a 30% de sólidos em peso, que são mantidos em suspensão em reatores cilíndricos, e geralmente misturados com nutrientes e oxigênio. Microrganismos também podem ser adicionados ao sistema, se a população original presente não for suficiente. Ao fim do processo, a lama é desidratada e, se necessário, poderá passar por um tratamento complementar, como biopilha ou *landfarming* (SEABRA, 2008).

Ururahy, Pereira Junior e Marins (1998) defendem a técnica de tratamento em biorreatores, pois os bioprocessos apresentam melhores vantagens frente à incineração, visto que essa última demanda altos custos energéticos. Entretanto, essa tecnologia possui custos mais altos que os tratamentos *in situ*, pois esses estão relacionados com o transporte do material contaminado, construção de equipamentos, mão-de-obra e energia adicional (ALSHAMMARI et al., 2008).

Figura 2 - Esquema de tratamento de solo contaminado por meio da estratégia de biopilha

Fonte: Elaborado pelos autores



3.3. Combinação de tecnologias

Tanto na biorremediação *in situ* como *ex situ*, deve ser avaliada a necessidade de suplementação externa com insumos, oxigênio ou microrganismos, de acordo com o tipo de solo, equipamento a ser empregado, e principalmente os tipos de contaminantes presentes.

Estudos de laboratório e de campo mostram que a aplicação de mais de uma estratégia em associação pode favorecer a obtenção de bons resultados, principalmente em casos de contaminação mista, em que a condição ótima de tratamento para um contaminante pode não ser a mesma para outro. Devido a essa pluralidade de situações envolvendo condições distintas de solo, de contaminantes e de microbiota, a escolha de qual combinação de tecnologias será mais adequada para um determinado problema deve ser feita caso a caso e mediante estudos em escala de laboratório e se possível seguido de testes em escala

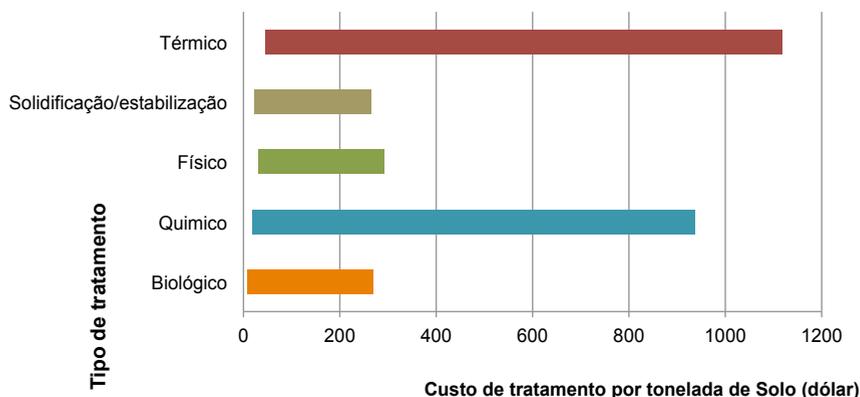
piloto. É importante considerar o estudo detalhado das várias características envolvidas no processo.

4. VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA BIORREMEDIAÇÃO

Segundo Boopathy (2000), o sucesso da biorremediação depende da presença de microbiota adequada no lugar certo, e também de fatores ambientais propícios para que ocorra a degradação. Essa microbiota é constituída principalmente por bactérias e fungos com capacidade metabólica e fisiológica para degradar o contaminante. Em relação ao custo (Figura 3) e ao impacto ambiental da aplicação da tecnologia, a biorremediação apresenta várias vantagens sobre as técnicas convencionais de tratamento tais como deposição em aterro e incineração.

Figura 3 - Comparação entre os custos do tratamento de solos empregando diferentes técnicas de tratamento

Fonte: Elaborado pelos autores com dados de Juwarkar, Singh e Mudhoo (2010)



Quando aplicada *in situ*, tem como benefícios menores custos, quando comparada com processos térmicos e químicos, além de promover mínima perturbação do entorno do ambiente contaminado (VILADI, 2001; GAVRILESCU, 2005). A biorremediação pode permitir a eliminação de contaminantes permanentemente (inclusive passivos persistentes) e apresenta boa aceitação pública, o que pode favorecer a regulamentação para sua aplicação. A tecnologia de biorremediação pode ainda ser explorada em conjunto com outros métodos de remediação, incluindo os tratamentos químicos ou físicos.

Deve-se ressaltar que a aplicação da tecnologia de biorremediação também enfrenta uma série de limitações relacionadas a diferentes fatores, entre os quais estão as características da matriz contaminada (solo arenoso, solo argiloso, água do mar, entre outros), o contexto geológico da matriz (profundidade, temperatura, saturação) e o tipo de contaminante. As propriedades físicas, químicas e microbiológicas dos solos e as condições climáticas também podem alterar a taxa de biodegradação. Em solos argilosos ou com baixa permeabilidade, por exemplo, a utilização da biorremediação é dificultada (MACEDO et al., 2002).

Essa tecnologia não é adequada, por exemplo, para a remediação de solos e sedimentos contaminados com substâncias que não são passíveis de biodegradação, como os materiais radioativos (urânio e plutônio), corrosivos (ácidos inorgânicos e álcalis) e asbestos (JUWARKAR, 2010), além de alguns metais pesados que não são absorvidos nem capturados pelos microrganismos. A biorremediação também se mostra ineficiente para compostos orgânicos que ficam fortemente adsorvidos no solo, enquanto estiverem indisponíveis para o processo de biodegradação. Nesse caso, o uso de surfactantes pode favorecer a mobilização dos contaminantes disponibilizando-os aos processos biológicos de degradação (ROBLES-GONZALES et al., 2008).

Tratando-se de um composto metabolizável (degradável), ainda é preocupante a possibilidade de que as reações de transformação desse contaminante alvo possam levar à geração de metabólitos (subprodutos) ainda mais tóxicos e/ou persistentes. Além disso, nos processos de tratamento *in situ*, enquanto insumos são adicionados para aumentar a funcionalidade de um microrganismo particular (bactéria ou fungo), esses podem ser prejudiciais para outros organismos presentes naquele mesmo local (SHARMA, 2012).

A transferência de microrganismos para os sítios de tratamento é sempre crítica. Os inóculos microbianos são suspensões celulares homogêneas produzidas sob condições ótimas e frequentemente sofrem estresse quando em contato com a complexidade do ambiente natural. Em casos reais, a população introduzida começa a diminuir rapidamente após serem adicionadas ao solo, devido a vários fatores bióticos e abióticos. Entre os fatores prejudiciais ao crescimento microbiano pode-se incluir flutuações no pH, temperatura, depleção de nutrientes e também a presença de poluentes em concentrações inibitórias (GENTRY; RENSING; PEPPER, 2004). Goldstein, Mallory e Alexander (1985) constataram que microrganismos potencialmente degradadores de poluentes orgânicos em condições laboratoriais falham nessa biodegradação quando inoculados no ambiente natural. As razões sugeridas para essa falha são os problemas de adaptação

de inóculo de microrganismos, insuficiência de substrato, competição entre a população introduzida e a existente no local, a preferência dos microrganismos por outros componentes orgânicos e ainda a predação por protozoários.

Adicionalmente aos problemas técnicos para a viabilização da estratégia de bioaumentação no tratamento de áreas contaminadas, deve-se considerar as permissões legais apoiadas na legislação local.

Outro aspecto limitante refere-se à viabilidade econômica e logística para a realização de pesquisas e acompanhamento técnico adequado e com recursos humanos treinados. Existe uma grande complexidade para a extrapolação dos estudos em escala de bancada e piloto para as operações em campo, novas pesquisas ainda são necessárias para desenvolver estratégias de biorremediação apropriadas para áreas com misturas complexas de contaminantes.

Em relação ao tempo para a obtenção de resultados, a biorremediação é menos eficiente em períodos menores de tempo em comparação a outras técnicas de tratamento como a escavação e remoção do solo para incineração (SHARMA, 2012).

Ainda com muitas limitações, pode-se considerar a biorremediação uma alternativa viável para gerenciar ou administrar a poluição ambiental e recuperar solos contaminados. O emprego da biorremediação também tem contribuído para um forte crescimento científico nessa área, em parte devido ao maior acompanhamento dos processos de atenuação natural (BOOPATHY, 2000).

5. MONITORAMENTO DA BIORREMEDIAÇÃO

A necessidade de um rigoroso monitoramento de contaminantes, para atender a especificações rígidas ditadas pela legislação, tem promovido investimentos em desenvolvimento de técnicas analíticas cada vez mais robustas, sofisticadas e de alto processamento. Esse cuidado se deve em virtude de que alguns contaminantes e seus metabólitos podem persistir por muito tempo no meio ambiente, especialmente em solos e sedimentos.

5.1. Métodos analíticos

Primeiramente, considera-se de suma importância que a amostra submetida ao laboratório seja representativa em relação ao local de origem, pois os erros associados com a amostragem são geralmente maiores do que aqueles inerentes à análise.

Além disso, o sucesso de um método analítico, partindo-se de matrizes

complexas como solo, depende fundamentalmente de uma adequada homogeneização do material, de uma amostragem criteriosa por meio de várias réplicas, bem como da escolha adequada de um solvente de extração. Esse deve ser capaz de abranger uma ampla faixa de polaridade dos analitos. Técnicas de extração com *Soxhlet*, banho e sondas de ultrassom mostraram resultados diferenciados, provavelmente devido à heterogeneidade das amostras ou uma extração seletiva dos analitos (ADAMS, 2002).

Entre os contaminantes que impactaram muitas áreas estão os pesticidas e outras moléculas organocloradas, utilizados mundialmente em diferentes setores agrícolas e industriais. Dada a alta toxicidade, persistência e baixa biodegradabilidade da maioria desses compostos, investimentos continuam sendo feitos para o desenvolvimento de técnicas analíticas para o monitoramento ambiental das áreas contaminadas.

A grande maioria dos pesticidas registrados e/ou seus metabólitos podem ser analisados por cromatografia em fase gasosa (CG), utilizando detector de captura de elétrons (ECD), que é o mais largamente empregado, especialmente para análise de compostos organoclorados. A norma SW 846 da USEPA (2012), contém mais de 2000 documentos referentes à amostragem e análises de resíduos. O Capítulo 4 – *Organic Analytes* trata de métodos de preparo de amostras, extração, limpeza (*cleanup*) e métodos analíticos.

A análise de pesticidas em nível residual engloba etapas de extração, limpeza (*cleanup*), pré-concentração, injeção, separação, detecção e tratamento de dados dos compostos de interesse. Diferentes técnicas de análise de pesticidas são descritas na literatura (CHUNG; CHEN, 2011; DÖMÖTÖROVÁ; MATISOVÁ, 2008; TOR; AYDIN; ÖZCAN, 2006).

A etapa de *cleanup* é essencial para a obtenção de um perfil cromatográfico seletivo e livre de compostos interferentes extraídos da matriz, os quais podem resultar em coeluições críticas e que interferem significativamente na confiabilidade dos resultados de uma análise quantitativa. A adição controlada de padrões internos, desde a etapa de extração, é imprescindível para avaliação da exatidão e a robustez do método aplicado. Embora os detectores de captura de elétrons apresentem uma alta sensibilidade, a concentração de extratos com pesticidas residuais torna-se necessária para fins de aumentar os níveis de detecção e quantificação de tais compostos.

Um método adequado para a análise residual de pesticidas, em especial quando se emprega técnicas instrumentais, deve considerar dois requisitos essen-

ciais: alta sensibilidade e caráter multiresidual (DÖMÖTÖROVÁ; MATISOVÁ, 2008). Métodos de análise de multiresíduos devem ser capazes de analisar diferentes tipos de resíduos de pesticidas em uma única corrida cromatográfica. A escolha do método também leva em conta, além das propriedades físico-químicas do analito, a da matriz a ser analisada.

Em virtude da complexidade da matriz, variedade de analitos e presença de compostos interferentes, resultados duvidosos inerentes à análise química de contaminantes em níveis residuais são frequentes. Portanto, para fins de assegurar a confiabilidade metrológica, recomenda-se que as análises de monitoramento de contaminantes em matrizes complexas sejam efetuadas seguindo metodologias oficiais ou validadas e por laboratórios devidamente capacitados.

5.2. Acompanhamento microbiológico

O monitoramento da respiração endógena (respiração celular da qual deriva a energia necessária para garantir as funções das células) pode ser um bom indicador de alterações no desenvolvimento microbiano aeróbio, em resposta a mudanças nas condições ambientais (RUBINOS et al., 2007). Visto que apenas uma fração dos microrganismos do solo estaria envolvida com a degradação de contaminantes, nem sempre há uma relação direta entre a taxa de respiração e a degradação. Porém, é esperado que condições ambientais favoráveis para o desenvolvimento da microbiota em geral também possam promover a atividade de microrganismos degradadores (RUBINOS et al., 2007).

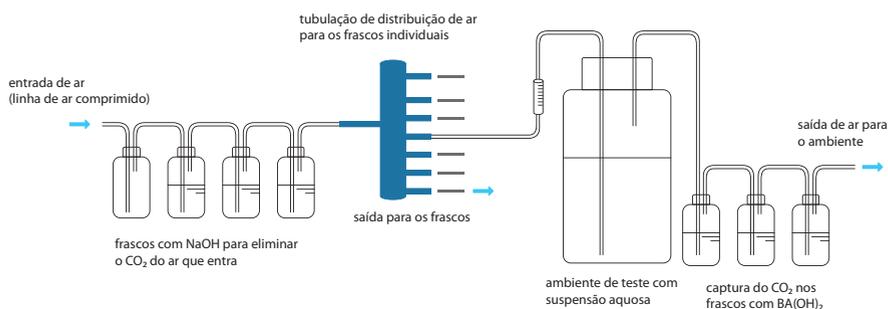
Uma das formas de mensurar a respiração é capturar os produtos (gases resultantes) no local onde o processo de biodegradação está ocorrendo. Para tanto, utiliza-se um equipamento chamado câmara estática (*chamber method*) (CHAUHAN; RAMANATHAN; ADHYA, 2008; MARANI; ALVALA, 2007). Esse método consiste em cravar a câmara no solo ou sedimento com a abertura voltada para baixo, visando o aprisionamento do gás emanado. Uma saída na câmara se conecta a uma mangueira por onde são retiradas amostras do gás acumulado, que deve ser rapidamente submetido à análise cromatográfica para quantificação.

Nos experimentos em escala laboratorial, o monitoramento da respiração em microcosmos é frequentemente realizado, utilizando sistemas respirométricos automatizados, ou baseados na captura do dióxido de carbono em uma solução básica, seguido por titulação para determinar os valores emitidos desse gás. Um dos sistemas mais utilizados é o respirômetro de Bartha (NBR 14283,

ABNT, 1999), podendo também ser utilizado o método de *Sturm* (OECD 301-B, 1992) adaptado, no qual existe uma circulação forçada de ar (Figura 4).

Figura 4 - Desenho esquemático do sistema para testes de biorremediação que simula uma intervenção com aplicação de aeração, e permite mensurar a respiração endógena da microbiota através da captação de CO_2 liberado.

Fonte: Modificado do IBAMA (1990)



Entre as formas de acompanhamento do processo de biorremediação está a quantificação de microrganismos no local de tratamento, ao longo do tempo. Essa informação pode ser obtida por meio de técnicas clássicas de microbiologia que envolvem o cultivo em meios de cultura seletivos ou não. Frente à exposição ao contaminante e/ou ao tratamento em si, esse monitoramento fornece uma indicação se o desenvolvimento da microbiota é afetado positivamente ou negativamente.

Embora sejam conhecidas as limitações dessa abordagem, que pode favorecer o crescimento de determinados grupos e é capaz de recuperar menos de 1% da diversidade microbiana, esse monitoramento é realizado tanto em ensaios em escala laboratorial como em tratamento de grandes quantidades de material. Porém, nessas condições, não se pode correlacionar diretamente o crescimento da microbiota com a degradação do contaminante.

Também visando monitorar o potencial catabólico da microbiota em relação à degradação do contaminante alvo, técnicas de biologia molecular estão sendo aplicadas como alternativa às formas de estudo dependentes de cultivo. Essas técnicas permitem identificar os genes funcionais envolvidos na biodegradação, assim como entender a composição e estrutura da comunidade microbiana envolvida no processo (BOMBACH et al., 2010).

Várias abordagens, com diferentes especificidades, podem ser aplicadas em conjunto para a prospecção de genes funcionais e para determinar a presença de grupos de microrganismos que desempenham uma função específica no ambiente, e entre elas estão as técnicas dependentes de PCR (*Polymerase Chain Reaction*) quantitativo ou não, marcação com isótopos estáveis (*Stable Isotope Probing*) (CHEN; VOHRA; MURRELL, 2010), microarranjos (*microarray*), e hibridização fluorescente *in situ* (*Fluorescence in situ Hybridization* – FISH). Essas técnicas, por sua vez, também são limitadas à extração adequada de DNA ou RNA, conhecimento dos genes funcionais, existência de oligonucleotídeos iniciadores específicos para aplicação de técnicas dependentes de PCR, entre outros.

5.3. Ecotoxicidade

Outros tipos de monitoramento que devem ser incentivados são aqueles que avaliam a ecotoxicidade do meio em tratamento, desde o início até o que se considera o final do processo.

Essa avaliação com bioindicadores contribui com informações adicionais às obtidas por métodos analíticos, a respeito da biodisponibilidade do contaminante e seu efeito em organismos vivos (JUWARKAR; SINGH; MUDHOO, 2010). A importância dessa informação também está relacionada à ausência de metodologias que demonstrem a variação de toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade para as centenas de compostos individuais de contaminantes complexos.

É importante levar em consideração qual será o uso da área após o processo de biorremediação, pois as quantidades máximas de contaminantes tolerados dependem dessa informação. Na Tabela 1 estão apresentados os valores orientadores para as concentrações de alguns contaminantes, de acordo com o uso do solo no Brasil, mais especificamente no Estado de São Paulo.

Tabela 1 - Valores orientadores para solos no Brasil

Composto	Concentração em base seca (mg/kg)			
	Valores de prevenção	Valores de Intervenção		
		Agrícola	Residencial	Industrial
Benzeno	0,03	0,06	0,08	0,15
Tolueno	0,14	30	30	75
Etilbenzeno	6,2	35	40	95
Xilenos	0,13	25	30	70
HPA*	12,7	56,6	147,1	384,8

* Soma das concentrações de dez compostos selecionados pela CETESB: antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e naftaleno. Fonte: Resolução CONAMA No 420, de 28 de dezembro de 2009.

Liu et al. (2010) também enfatizam a importância dos estudos de ecotoxicidade e qualidade de áreas contaminadas submetidas a planos de intervenção, para assegurar-se da recuperação da sua atividade biológica natural e da integridade local. Hamdi et al. (2007) utilizaram microcrustáceos (*Heterocypris incongruens*) e sementes de alface (*Lactuca sativa*) como bioindicadores para avaliar a ecotoxicidade de solo submetido a bioaumentação e bioestimulação para remediação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH).

Esses testes de toxicidade e medidas de atividade biológica devem ser usados como ferramentas de monitoramento ou bioindicadores durante e após a biorremediação de áreas contaminadas.

6. ESTUDOS DE TRATABILIDADE POR BIORREMEDIAÇÃO

Dentre os trabalhos acadêmicos que relatam experiências em grande escala, as tecnologias de *landfarming* e biopilha são as mais citadas, possivelmente devido às vantagens já apresentadas anteriormente.

Phillips et al. (2006) apresentaram um trabalho descrevendo a utilização da técnica de *landfarming* para tratar 1100 toneladas de solo contaminado com hexaciclocloro-hexano (HCH), proveniente de um terreno onde havia uma fábrica de lindano (γ -hexaciclocloro-hexano). O solo foi disposto em 3 células rasas e condicionado com aragem, irrigação e adição de suplementos. Em duas das células foram utilizados também produtos comerciais destinados a bioestimulação

(Daramend D6386 e D6390), (ADVENTUS REMEDIATION, 2013).

Ao final de 317 dias, os autores observaram redução de até 12% na região mais contaminada da célula que não recebeu tratamento algum. Na célula chamada de “A”, na qual foi adicionado o suplemento D6390 e ferro de valência 0 (zero) (Atomet 68), além de ciclagem de condições óxicas e anóxicas. A redução observada foi de até 60 %, sendo a redução média de 40%. Na célula suplementada com o produto D6386, denominada área “B”, a redução média da concentração de HCH total foi de 47%, chegando a 75% nas regiões onde a contaminação era mais pronunciada.

Outro trabalho interessante foi realizado por Rubinos et al. (2007), utilizando a técnica de *landfarming* para o tratamento de solo altamente contaminado com HCH (3,6 a 6,5 g/kg de solo), de um depósito operante até a década de 70 (profundidade de 50 cm).

No solo homogeneizado e recolocado sobre areia (com drenagem) foram realizadas correções de pH com CaCO_3 , suplementação com fertilizantes (nitrogênio e fósforo), irrigação (acima de 50% da capacidade de campo) e revolvimentos periódicos. Experimentos com incubação (microcosmos em laboratório) de amostras do solo também foram realizadas, para determinar os efeitos das variáveis na taxa de respiração aeróbia do solo. O experimento em maior escala foi realizado sob temperaturas que variaram entre 0°C e 30°C, com as médias entre 10 e 20°C, teve duração total de 330 dias. Os resultados apontaram redução de 89% e 82% das concentrações iniciais de α - e γ -HCH, respectivamente, sendo que as maiores taxas de degradação foram detectadas nas primeiras 4 semanas de tratamento.

Blackert e Cibrick (2009) citam vários casos de estudo em escala piloto realizados durante o período de 2000 a 2008 para remediação *in situ* de águas subterrâneas em vários locais nos EUA. A tecnologia de bioestimulação a base da aplicação de uma mistura de ésteres metílicos de soja mostrou sucesso na remediação de hidrocarbonetos halogenados como tricloroetileno, dicloroetano, tetracloroetano, tetracloreto de carbono, e clorofórmio, entre outros compostos presentes nas águas subterrâneas, resultando em redução acima de 95% das concentrações dos contaminantes nos primeiros meses de operação. No caso, os estudos mostraram aumentos na população microbiana e diminuições correspondentes a 90% do contaminante 3 a 4 semanas após a injeção dos insumos. Uma combinação de várias tecnologias foi realizada incluindo borbulhamento de ar e extração líquido / líquido. Resultados de remediação foram documentados em relatórios para a U. S. Environmental Protection Agency (USEPA) dos

EUA e outras agências.

Um exemplo de biorremediação *ex situ* é descrito por Petric et al. (2011) para o tratamento de 500 kg de solo contaminado com PCBs, proveniente de uma região da Croácia onde uma estação de transformadores foi danificada. O solo foi armazenado em três grandes contêineres de plástico que receberam tratamentos distintos com bioestimulação e/ou bioaugmentação. A umidade foi mantida entre 40 e 50%, e a temperatura variou de 12°C até 28°C durante o experimento. O ensaio durou 18 meses, embora após 13 meses não fossem observadas alterações nos níveis do contaminante, chegando à redução de até 70% dos PCBs com até quatro átomos de cloro. Os autores sugerem que a estagnação da degradação pode ser devida a baixa quantidade de PCBs, que seria insuficiente para estimular a sua metabolização ou cometabolização, e ao acúmulo de metabólitos que não são degradados e que poderiam exercer algum efeito tóxico sobre a microbiota.

Jimenez et al. (2006) conduziram o tratamento de uma área costeira contaminada após um derramamento de petróleo, empregando a bioestimulação com fertilizante oleofílico (S200). A área tratada foi a praia conhecida como Virgen del Mar próximo a Santander (ES), por um período de 220 dias. A temperatura ambiente registrada variou entre 3,8 e 22,5°C, com uma umidade média de 53%. A praia caracterizava-se pela presença de pedras grandes e médias sobre uma base de areia fina misturada com cascalho.

O experimento foi montado em uma área de 12 m² (2x6 m). Na área mais próxima à praia foi realizado um tratamento de bioestimulação com adição de um fertilizante lipofílico, o qual foi diluído em água salgada e aplicado com pulverizador para revestir as pedras. A aplicação foi realizada no início do experimento e após 20 dias. O outro lote foi mantido como controle. O tratamento com bioestimulação resultou em dados de degradação acima de 80% para os alcanos C25 a C31, sendo a degradação mais rápida nas cadeias menores, especialmente nos primeiros 60 dias de experimento. Outras séries de cadeias longas, n-alquiciclohexanos e os benzenos também foram extensivamente degradados nos primeiros 60 dias no lote que recebeu a bioestimulação. No lote controle, a redução da concentração dos compostos analisados foi sempre menor.

Lin, Pan e Cheng (2010) utilizaram uma técnica inovadora que combina bioaugmentação e bioestimulação em biopilhas, com monitoramento molecular usando um *biochip (microarray)*. O local de tratamento era próximo à cidade de Kaohsiung ao sul de Taiwan, antigo local de estocagem de óleo diesel e óleo com-

bustível. O sistema foi operado em biopilhas de aproximadamente 20m³ de volume a uma temperatura de 30 +/- 10°C e umidade de aproximadamente 77%.

A bioaumentação foi realizada com os microrganismos *Gordonia alkavorans* SS-JG39, *Rhodococcus erythropolis* CC-BC11, *Acinetobacter junii* CC-FH2 e *Exiguobacterium aurantiacum* CC-LSH4-1 e a bioestimulação foi realizada com a adição de biosurfactante ramnolipídio (RL) produzido por *Pseudomonas aeruginosa*. Aos 28 dias de tratamento foi alcançada uma redução dos contaminantes de 63% para TPH C10-C40 e de 70% para TPH C10-C28, com um aumento da população microbiana de 10⁵ para 10⁶ UFC/g_{solo} seco. Os resultados das determinações com o *biochip* revelaram algumas alterações na estrutura da comunidade microbiana ao longo do tratamento.

Outro trabalho para descontaminação de área impactada com hidrocarbonetos de petróleo foi realizado por Liu, Pan e Cheng (2010), utilizando estratégia de compostagem. O experimento foi conduzido em uma área de 30 m² por 12 meses (365 dias), com bioestimulação dos microrganismos endógenos pela adição de 5% de esterco com palha de arroz, em um campo petrolífero em Shengli ao norte da China. As temperaturas registradas variaram de -4,1°C em janeiro a 24,7°C em julho.

O teste teve uma duração de 360 dias com uma redução dos hidrocarbonetos de petróleo (TPH) de 58,2%. Após o tratamento de biorremediação o solo foi testado quanto à sua toxicidade e foi observado que a mesma havia sido reduzida, indicando assim a utilização do solo para outras aplicações.

Coulon et al. (2010) publicaram um trabalho comparando duas tecnologias de biorremediação para tratamento de 40 toneladas de solo contaminado com cerca de 10.000 mg/kg de óleo “Bunker C”. As técnicas de biopilha e a de “canteiro de tratamento” foram testadas em três diferentes condições de ensaio: sem adições, com adição de nutrientes e com adições de nutrientes e microrganismos.

As três diferentes condições de tratamento não apresentaram influência significativa nos resultados das duas técnicas testadas. Nos tratamentos em canteiro houve redução da concentração de óleo de 96 a 98%, e nas condições em biopilha houve redução de cerca de 80% do inicial. Na condição de controle (sem tratamento algum), a redução foi de apenas 19%. O acompanhamento do número de microrganismos e da respiração basal do solo mostrou atividade microbiana estável ao longo dos ensaios.

Apesar de a aplicação da técnica dos canteiros ter apresentado melhores resultados, não se pode afirmar com certeza que não houve lixiviação dos contaminantes, devido a ausência de proteção na base. Nesse caso, a tecnologia de

biopilha parece a mais adequada e ambientalmente mais segura, pois o solo contaminado fica restrito a um espaço confinado. Assim, o solo não contaminado abaixo da pilha fica protegido e a lona que cobre a pilha evita que o vento carregue poeira, contaminantes e microrganismos, além de evitar que o solo fique encharcado.

Os autores ainda trazem uma discussão importante sobre como afirmar se o solo está adequado para uso posterior, propondo ensaios de toxicidade utilizando bactérias sensoras, minhocas e sementes de mostarda. Os resultados mostraram que para esses testes o solo tornou-se menos tóxico depois dos tratamentos.

Considerando que existem particularidades bióticas e abióticas para cada ambiente, é conveniente estudar os processos de biorremediação em pequena escala antes que a tecnologia seja aplicada em larga escala ou piloto. De fato, a maioria dos trabalhos publicados sobre biorremediação descrevem procedimentos realizados em escala laboratorial.

O Laboratório de Biotecnologia Industrial do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo trabalhou de 2009 a 2012 em um estudo de biorremediação de solo contaminado com HCH, proveniente de células de contenção alocadas em um terreno em Santo André, região metropolitana de São Paulo. As estratégias de bioestimulação e bioaugmentação foram estudadas em escala laboratorial. Ao longo dos trabalhos foram realizados isolamentos e pré-identificação de microrganismos potencialmente degradadores de HCH.

Os melhores resultados de degradação de HCH total foram observados nas condições de tratabilidade em fase lamosa com agitação, que apresentaram redução média de 93% em 70 dias em biorreator (5 kg), ilustrado na Figura 5, e de 90% em 196 dias nos ensaios em frascos Erlenmeyer (100 g), desconsiderando medidas intermediárias que não foram realizadas por questões logísticas.

Resultados interessantes também foram obtidos com ensaios realizados em sistemas estáticos e em meio saturado (líquido), com médias de redução de HCH total entre 50 % e 70 % em 95 dias.

No ensaio de tratabilidade em meio sólido, sistema estático e com aeração, foi observada uma redução da concentração de HCH total que variou de 30 a 70% nas diferentes condições testadas, após 12 meses de acompanhamento. O monitoramento da liberação de CO₂ durante esse ensaio não evidenciou uma relação direta entre a respiração endógena e a degradação do contaminante.

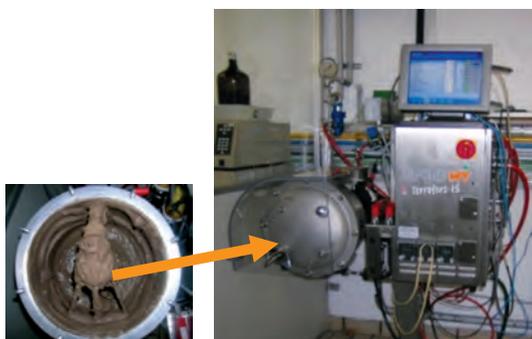


Figura 5 - Ensaio em fase lamosa para avaliar a degradação de HCH em solo, utilizando o biorreator Infors®

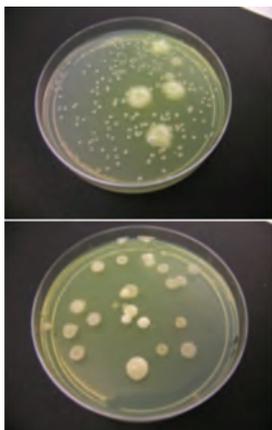
Fonte: Elaborado pelos autores

É importante ressaltar que a maioria dos ensaios desse estudo foi realizada utilizando consórcios de microrganismos obtidos do próprio solo contaminado. Parte da diversidade fenotípica microbiana encontrada no solo está apresentada na Figura 6.

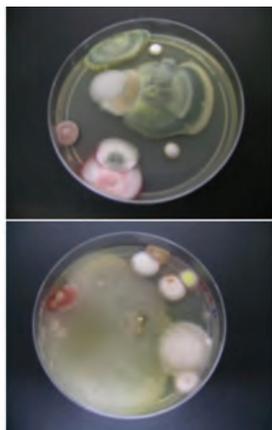
Figura 6 - Parte da diversidade fenotípica microbiana detectada no solo contaminado com HCH

Fonte: Elaborado pelos autores

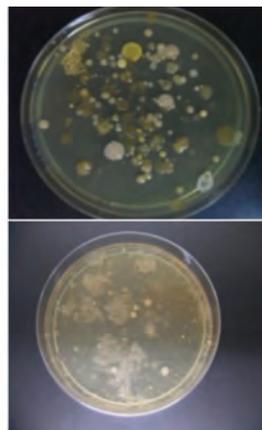
Bactérias em meio de cultura específico



Fungos



Bactérias



7. ROTEIRO PROPOSTO PARA ESTUDOS DA APLICAÇÃO DE BIORREMEDIAÇÃO EM ÁREAS CONTAMINADAS

Considerando todos os aspectos anteriormente apresentados, algumas questões devem ser respondidas antes e durante a aplicação das técnicas de biorremediação. O fluxograma apresentado na Figura 7 abrange resumidamente um direcionamento para a tomada de decisão referente ao problema a ser solucionado por biorremediação.

É importante ressaltar que o programa de monitoramento é complexo e não deve ser negligenciado, acompanhando a geração e eventual acúmulo de intermediários tóxicos de degradação. No caso de acompanhamento da atenuação natural, esse monitoramento é ainda mais crítico, devido ao longo tempo de tratamento e a possibilidade de migração do contaminante para outras camadas do solo.

Para a proposição de tratamentos visando a reabilitação de áreas contaminadas é recomendada uma caracterização completa do local, identificando os tipos de contaminantes presentes, a delimitação da pluma de contaminação e uma avaliação correta do passivo ambiental existente. Essas informações detalhadas são fundamentais para que se possa avaliar corretamente o risco de se utilizar essa área para qualquer que seja o fim.

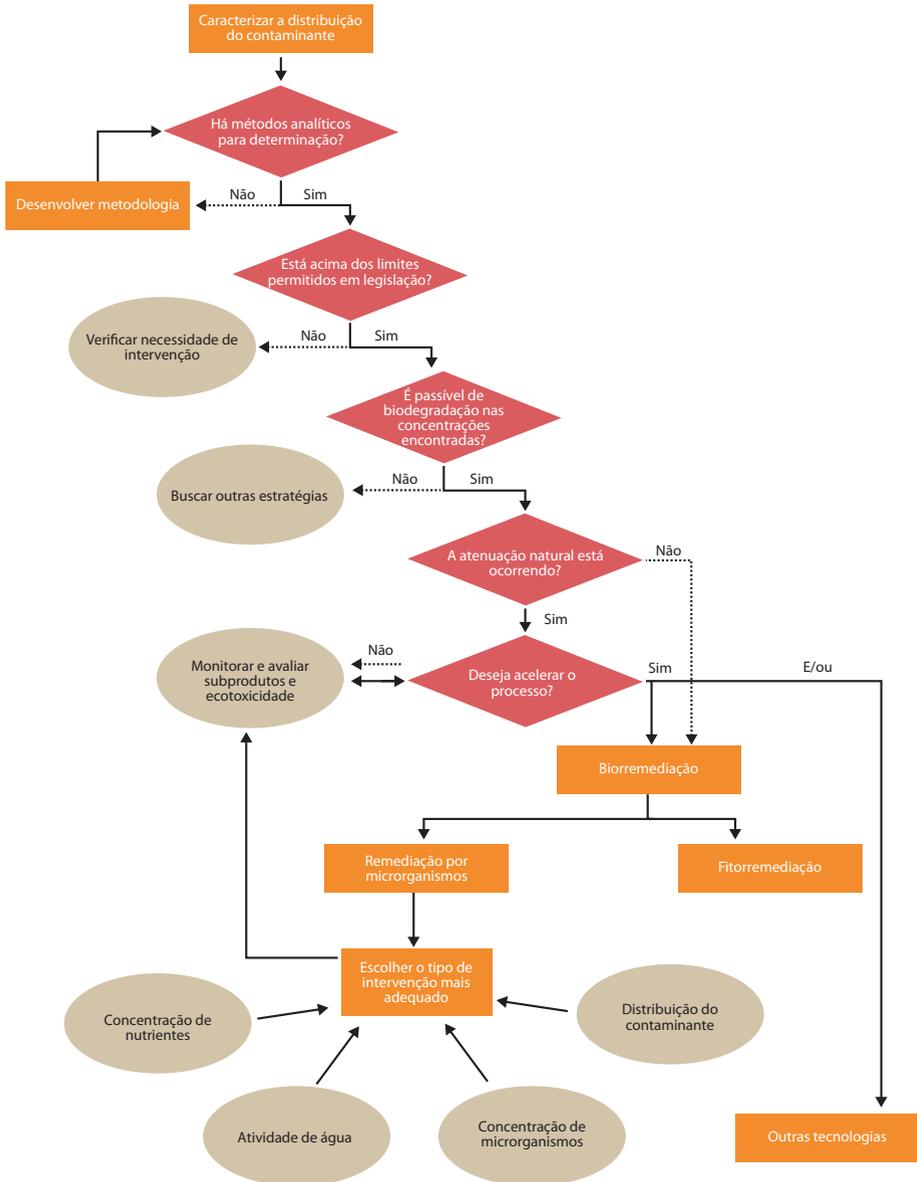
8. CONCLUSÃO

Nesse capítulo foi apresentado um panorama geral sobre biorremediação e sua aplicabilidade, além de recomendações gerais para estudos e aplicação dessa tecnologia. Apesar da possibilidade de aplicação para tratar uma grande variedade de contaminantes, não se pode afirmar que a biorremediação é um processo único e universal, que possa ser usado em qualquer caso.

A alta diversidade de microrganismos, o potencial de adaptabilidade genética e a possibilidade de interação dos mesmos atuando complementarmente em um consórcio, coloca essa tecnologia em destaque para a solução de problemas ambientais, principalmente para a remediação de misturas complexas de contaminantes.

Microrganismos bem adaptados a um ambiente específico podem fazer parte de uma estratégia mais efetiva de biorremediação. Por essa razão, é importante destacar que a avaliação da existência de microrganismos competentes para a biorremediação e seus requerimentos nutricionais, combinados com condições favoráveis para o crescimento, devem ser estudadas previamente em laboratório.

Figura 7 - Roteiro sugerido para a aplicação de biorremediação em áreas contaminadas
 Fonte: Elaborado pelos autores



Esse conhecimento permite a posterior manipulação dos fatores ambientais que podem interferir no processo de biodegradação em campo.

De modo geral, a profunda compreensão das diferentes habilidades de degradação dos microrganismos, junto com suas vias metabólicas e mecanismos de resistência ou adaptação, poderão contribuir no futuro para o desenvolvimento de processos ou combinações de técnicas direcionadas para locais específicos de contaminação.

O melhor entendimento desses mecanismos poderá contribuir para o controle da biodegradação de contaminantes, por meio da aplicação de recursos e conhecimento da genética e fisiologia dos microrganismos. Com o avanço de técnicas de biologia molecular, a biorremediação pode ter seu potencial de aplicação melhorado, através de vias de biodegradação mais completas e sofisticadas. Isto ainda deve ser o foco de discussões futuras frente às legislações vigentes.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14283**: Resíduos em solo-Determinação da biodegradação pelo método respirométrico. Rio de Janeiro: ABNT, 1999.

ADAMS, M. M. **Estudo de diferentes métodos de extração por ultra-som de pesticidas em Latassolo utilizando técnicas cromatográficas**. 2002. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

ADHYA, T. K.; APTE, S. K.; RAGHU, K.; SETHUNATHAN, N.; MURTHY, N. B. K. Novel polypeptides induced by the insecticide lindane (γ -hexachlorocyclohexane) are required for its biodegradation by a *Sphingomonas paucimobilis* strain. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 221, n. 3, p. 755-761, 1996.

ADVENTUS REMEDIATION. **Daramend D6386 e D6390**. Disponível em: <<http://www.adventusremediation.com>>. Acesso em: 3 jul. 2013.

ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. San Diego: Martin Alexander Academic Press, 1994.

ALSHAMMARI, J. S.; GAD, F. K.; ELGUBALY, A. A. M.; KHAN, A. R. Solid waste management in petroleum refineries. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 4, n. 4, p.353-361, 2008.

ANDRADE, J. A.; AUGUSTO F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 17-43, set. 2010.

ANTIZAR-LADISLAO, B.; GALIL N. I. Biosorption of phenol and chlorophenols by acclimated residential biomass under bioremediation conditions in a sandy aquifer. **Water Research**, v. 38, n. 2, p. 267-276, Jan. 2004.

ANTIZAR-LADISLAO, B. Bioremediation: working with bacteria. **Elements**, v. 6, p. 389-394, 2010.

ARISOY, M. Biodegradation of chlorinated organic compounds by white-rot fungi. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 6, p. 872-876, 1998.

BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. O.; OKEKE, B. C.; FRANKENBERGER, W. T. Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 9, p. 1049-1055, June 2005.

BLACKERT, D.; CIBRIK, J. Case histories from eight years of successful testing and remediation using aerobic soy based co-metabolism for removal of chlorinated hydrocarbons from groundwater. In: THE BUSINESS OF BROWNFIELDS: CONFERENCE, 2009, Pittsburgh. **Proceedings...** Pittsburgh: [s.n.], 2009.

BOLTNER, D.; MORENO-MORILLAS, S.; RAMOS, J. L. 16S rDNA phylogeny and distribution of lin genes in novel hexachlorocyclohexane-degrading *Sphingomonas* strains. **Environmental Microbiology**, v. 7, n. 9, p. 1329-1338, 2005.

BOMBACH, P.; RICHNOW H. H.; KÄSTNER M.; FISCHER A. Current approaches for the assessment of in situ biodegradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 86, n. 3, p. 839–852. Apr. 2010.

BOOPATHY, R. Factors limiting bioremediation technologies. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 63-67, Aug. 2000.

BORJA, J.; TALEON, D. M.; AURESENIA, J.; GALLARDO, S. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation, **Process Biochem.** v. 40, n. 6, p. 1999–2013, May 2005.

BUMPUS, J. A.; TIEN, M.; WRIGHT, D.; AUST, S. D. Oxidation of persistent environ-

mental pollutants by a white rot fungus. **Science**, Washington, DC, v. 228, n. 4706, p.1434-1436, 1985.

CEA, M.; JORQUERA, M.; RUBILAR, O.; LANGERB, H., TORTELLA, G.; DIEZ, M. C. Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol by *Anthracophyllum discolor* and its effect on soil microbial community. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1/3, p. 315–323, Sept. 2010.

CEREMONIE, H.; BOUBAKRI, H.; MAVINQUI, P.; SIMONET, P.; VOGEL, T. M. Plasmid-encoded γ -hexachlorocyclohexane degradation genes and insertion sequences in *Sphingobium francense* (ex-*Sphingomonas paucimobilis* Sp+). **FEMS Microbiology Letters**, v. 257, n. 2, p. 243-252, 2006.

CERNIGLIA, C. E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Biodegradation**, v. 3, n. 2/3, p. 351-368, 1992.

CHAUHAN, R.; RAMANATHAN, A. L.; ADHYA, T. K. Assessment of methane and nitrous oxide flux from mangroves along Eastern coast of India. **Geo-fluids**, v. 8, n. 4, p. 321-332, Nov. 2008.

CHEN, Y.; VOHRA, J.; MURRELL, J. C. Applications of DNA-Stable isotope probing in bioremediation studies. **Methods in Molecular Biology**, v.599, p. 129-139, 2010.

CHUNG, S. W. C.; CHEN, B. L. S. Determination of organochlorine pesticide residues in fatty foods: a critical review on the analytical methods and their testing capabilities. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 33, p. 5555-5567, Aug. 2011.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº 249, 30 dez. 2009. p. 81-84.

COULON, F.; AWADI, M.A.; COWIE, W.; MARDLIN, D.; POLLARD, S.; CUNNINGHAM, C.; RISDON, G.; ARTHUR, P.; SEMPLE, K. T.; PATON, G. I. When is a soil remediated? Comparison of biopiled and windrowed soils contaminated with bunker-fuel in a full-scale trial. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 10, p. 3032-3040, Oct. 2010.

DERCOVÁ, K., VRANA, B., BALAZ, S. A kinetic distribution model of evaporation, biosorption and biodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs).

Chemosphere, v. 38, n. 6, p. 1391-1400, 1999.

DÖMÖTÖROVÁ, M.; MATISOVÁ, E. Fast gas chromatography for pesticide residues analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1207, n. 1/3, p. 1-16, 2008.

DUA, M.; SINGH, A.; SETHUNATHAN, N.; JOHRI, A. K. Biotechnology and bioremediation: successes and limitations. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 59, n. 2/3, p. 143-145, 2002.

EL FANTROUSI S.; AGATHOS S. N. Is bioaugmentation a feasible strategy for pollutant removal and site remediation? **Current Opinion in Microbiology**, v. 8, n. 3, p. 268-275, 2005.

FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D.; LARROCHE, C. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5296-5308, Sept. 2008

FERNANDES, F. M. Bioremediation: state of the art. In: LATIN AMERICAM. BIODEGRADATION & BIODETERIORATION SYMPOSIUM, 3., 1998, Florianópolis. **Proceedings...** Leicester: British Phycological Society, 1998. p. 27-30.

FIELD, J. A.; SIERRA-ALVAREZ R. Microbial degradation of chlorinated benzenes. **Biodegradation**, v. 19, n. 4, p. 463-480, July 2008.

FRANCIS, A. J.; SPANGGORD, R. J.; OUCHI, G. I. Degradation of lindane by *Escherichia coli*. **Applied Microbiology**, v. 29, n. 4, p. 567-568, Apr. 1975.

GADD, G. M. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. **Microbiology**, v. 156, n. pt.3, p. 609-643, Mar. 2010.

GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Science**, v. 5, n. 6, p. 497-525, Dec. 2005.

GAYLARDE, C. C.; BELLINASO, M. L.; MANFIO G. P. Biorremediação. Aspectos biológicos e técnicos da biorremediação de xenobióticos. **Biociência & Desenvolvimento**, n. 34, p. 36-43, jan./jun. 2005.

GENTRY, T.J.; RENSING, C.; PEPPER, I. L. New approaches for bioaugmentation as a remediation technology. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 5, p. 447-494, 2004.

GOLDSTEIN, R. M.; MALLORY, L. M.; ALEXANDER, M. Reasons for possible failure of inoculation to enhance biodegradation. **Applied**

Environmental Microbiology, v. 50, n. 4, p. 977-983, 1985.

HAMDI, H.; BENZARTI, S.; MANUSADZIANAS, L.; AOYAMA, I.; JEDIDI, N. Bioaugmentation and biostimulation effects on PAH dissipation and soil ecotoxicity under controlled conditions. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 1926–1935, Aug. 2007.

HOSSAIN, S. K. M.; DAS, M.; IBRAHIM, S. H. Studies on γ -BHC treatment with *Phanerochaete chrysosporium*. **Indian Journal of Environmental Protection**, v. 23, n. 1, p. 54-58, 2003.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2. ed. Brasília: IBAMA, 1990. 351 p.

ITO, M.; PROKOP, Z.; KLVANA, M.; OTSUBO, Y.; TSUDA, M.; DAMBORSKY, J.; NAGATA, Y. Degradation of β -hexachlorocyclohexane by haloalkane dehalogenase LinB from γ -hexachlorocyclohexane-utilizing bacterium, *Sphingobium* sp. MI1205. **Archives of Microbiology**, v. 188, n. 4, p. 313-325, 2007.

JAGNOW, G.; HAIDER, K.; ELLWARDT, P. C. Anaerobic dechlorination and degradation of hexachlorocyclohexane isomers by anaerobic and facultative anaerobic bacteria. **Archives of Microbiology**, v. 115, n. 3, p. 285-92, 1977.

JIMENEZ, N.; VIÑAS, M.; SABATÉ, J.; DÍEZ, S.; BAYONA, J. M.; SOLANAS, A. M.; ALBAIGES, J. The prestige oil spill. 2. Enhanced biodegradation of a heavy fuel oil under field conditions by the use of an oleophilic fertilizer. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 2578-2585, 2006.

JUWARKAR, A. A.; SINGH, S.K.; MUDHOO, A. A Comprehensive overview of elements in bioremediation. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 9, n. 3, p.215-288, Sept. 2010.

KUMAR, M.; CHAUDHARY, P.; DWIVEDI, M.; KUMAR, R.; PAUL, D.; JAIN, R. K.; GARG, S. K.; KUMAR, A. Enhanced biodegradation of beta- and delta-hexachlorocyclohexane in the presence of alpha- and gamma-isomers in contaminated soils. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 11, p. 4005-4011, June 2005.

KUMAR, A.; BISHT, B. S.; JOSHI, V. D.; DHEWA, T. Review on bioremediation of polluted environment: a management tool. **International Journal of Environmental Sciences**, v. 1, n. 6, p. 1079-1093, 2011.

KUMARI, R.; SUBUDHI, S.; SUAR, M.; DHINGRA, G.; RAINA, V.; DOGRA, C.; LAL, SUKANYA; V. M., JAN R.; HOLLIGER, C.; LAL, R. Cloning and characterization of lin genes responsible for the degradation of hexachlorocyclohexane isomers by *Sphingomonas paucimobilis* strain B90. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68, n. 12, p. 6021-6028, 2002.

LIN, T. C.; PAN, P.T., CHENG, S.S. Ex situ bioremediation of oil-contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1/3, p. 27-34, Apr. 2010.

LIU, W.; LUO, Y.; TENG, Y.; LI, Z.; MA, L. Q. Bioremediation of oily sludge-contaminated soil by stimulating indigenous microbes. **Environmental Geochemistry Health**, v. 32, p. 23-29, 2010.

MACEDO, R. C.; BERBERT, V. H. C.; LEMOS, J. L. S.; TRINDADE, P. V. O.; RIZZO, A. C. L. **Biorremediação de solos impactados por óleo cru utilizando fungos filamentosos**. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Victor.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2010.

MARANI, L. A.; ALVALA, P. C. Methane emissions from lakes and floodplains in Pantanal, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 8, p. 1627-1633, Mar. 2007.

MHIRI, C.; MARSAC, T. Réhabilitation par les microorganismes de sites contenant du pyralène: problematique et perspectives d'étude. **Bulletin Institut Pasteur**, v. 95, n. 1, p. 3-28, Jan./Mar. 1997.

MURTHY, H. M. R.; MANONMANI, H. K. Aerobic degradation of technical hexachlorocyclohexane by a defined microbial consortium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 1, p. 18-25, Oct. 2007.

NAGASAWA, S.; KIKUCHI, R.; NAGATA, Y.; TAKAGI, M.; MATSUO, M. Aerobic mineralization of γ -HCH by *Pseudomonas paucimobilis* UT26. **Chemosphere**, v. 26, n. 9, p.1719-28, 1993.

NAWAB, A.; ALEEM, A.; MALIK, A. Determination of organochlorine pesticides in agricultural soil with special reference to γ -HCH degradation by *Pseudomonas* strains. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 1, p. 41-46, 2003.

OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development. **Guidelines for testing of chemicals**. Paris: OECD, 1992. (Section 3, 301-B)

OHISA, N.; YAMAGUCHI, M. Gamma BHC degradation accompanied by the growth of *Clostridium rectum* isolated from paddy field soil. **Agricultural and Biological**

Chemistry, v. 42, n. 10, p. 1819-23, 1978.

OKEKE, B. C.; SIDDIQUE, T.; CAMPS A., MARTA; FRANKENBERGER, W. T. Biodegradation of γ -hexachlorocyclohexane (Lindane) and α -hexachlorocyclohexane in water and a soil slurry by a *Pandoraea* species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 9, p. 2548-2555, 2002.

PETRIĆ, I.; HRŠAK D.; FINGLER S.; UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; BRU, D.; MARTIN-LAURENT, F. Insight in the PCB-degrading functional community in long-term contaminated soil under bioremediation. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 2, p. 290-300, 2011.

PHILLIPS, T. M.; LEE, H. J.; TREVORS, J. T.; SEECH, A. G. Full-scale in situ bioremediation of hexachlorocyclohexane-contaminated soil. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, n. 3, p. 289–298, Mar. 2006.

PHILLIPS, T. M.; SEECH, A. G.; LEE, H.; TREVORS, J. T. Biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by microorganisms. **Biodegradation**, v. 16, n. 4, p. 363-392, 2005

RIEGER, P. H.; MEIER, H. M.; GERLE, M.; VOGT, U.; GROTH, T.; KNACKMUSS, H. J.; Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. **Journal of Biotechnology**, v. 94, n. 1, p.101-123, Mar. 2002.

ROBLES-GONZÁLEZ, I. V.; FAVA, F.; POGGI-VARALDO, H. M. A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments. **Microbial Cell Factories**, v. 7, n. 5, p. 1475-2859, Feb. 2008.

RUBILAR O.; FEIJOO G., DIEZ C.; LU-CHAU T. A.; MOREIRA M. T.; LEMA J. M. Biodegradation of Pentachlorophenol in Soil Slurry Cultures by *Bjerkandera adusta* and *Anthracoxyllum discolor*. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 21, p. 6744-6751, 2007.

RUBINOS, D. A.; VILLASUSO, R.; MUNIATEGUI, S.; BARRAL, M. T.; DI-ÁZ-FIERROS, F. Using the landfarming technique to remediate soils contaminated with hexachlorocyclohexane isomers. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 181, n. 1-4, p. 385-399, 2007.

SAHU, S. K.; PATNAIK, K. K.; SHARMILA, M.; SETHUNATHAN, N. Degradation of alpha-, beta-, and gamma-hexachlorocyclohexane by a soil bacterium under aerobic conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 11, p. 3620-3622, 1990.

SEABRA, P. N. C. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e derivados. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Org.). **Microbiologia Ambiental**. 2. ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2008. p. 547-570.

SHARMA, S. Bioremediation: features, strategies and applications. **Asian Journal of Pharmacy and Life Science**, v. 2, n. 2, p. 202-212, Apr./June 2012.

SINGH D. K. Biodegradation and bioremediation of pesticide in soil: concept, method and recent developments. **Indian Journal Microbiology**, v. 48, n. 1, p. 35-40, Mar. 2008.

SINGH, B. K.; KUHAD, R. C. Degradation of insecticide lindane (γ -HCH) by white-rot fungi *Cyathus bulleri* and *Phanerochaete sordida*. **Pest Management Science**, v. 56, n. 2, p. 142-146, 2000.

TEKERE, M.; NCUBE, I.; READ, J. S.; ZVAUYA, R. Biodegradation of the organochlorine pesticide, lindane by a sub-tropical white rot fungus in batch and packed bed bioreactor systems. **Environmental Technology**, v. 23, n. 2, p. 199-206, 2002.

TOR, A.; AYDIN, M. E.; ÖZCAN, S. Ultrasonic solvent extraction of organochlorine pesticides from soil. **Analytica Chimica Acta**, v. 559, n. 2, p. 173-180, 2006.

TU, C. M. Utilization and degradation of lindane by soil microorganisms. **Archives of Microbiology**, v. 108, n. 3, p. 259-63, 1976.

TYAGI M.; FONSECA M. M. R.; CARVALHO C. C. C. R. Bioaugmentation and biostimulation strategies to improve the effectiveness of bioremediation processes. **Biodegradation**, v. 22, n. 2, p. 231-241, 2011.

URURAHY, A. F. P.; PEREIRA JUNIOR N.; MARINS, M. D. M. Desempenho de um biorreator do tipo CSTR no processo de degradação da borra oleosa. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v. 41, p. 125-132, 1998.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **SW 846**: organic analytes. Washington, DC.: USEPA, 2012. Cap. 4 Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/chap4.pdf>>. Acesso em 01 abr. 2013.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Generic ecological assessment endpoints (GEAE) for ecological risk assessment**. Washington, DC.: USEPA, 2003. (Risk Assessment Forum)

VEGA, F. A; COVELO, E. F; ANDRADE M. L. Accidental organochlorine pesticide contamination of soil in Porrino, Spain. **Journal Environmental Quality**, v. 36, n. 1, p. 272–279, Jan./Feb. 2007

VILADI, M. Bioremediation. An overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 7, p. 1163-1172, 2001.

WU, J.; HONG, Q.; HAN, P.; HE, J.; LI, S. A gene linB2 responsible for the conversion of β -HCH and 2,3,4,5,6-pentachlorocyclohexanol in *Sphingomonas* sp. BHC-A. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 73, n. 5, p. 1097-1105, 2007.

XIU, Z. M.; JIN Z. H.; LI L. L; MAHENDRA, S.; LOWRY, G. V.; ALVAREZ, P. Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene. **Bioresource Technology**, v.101, n. 4, p. 1141–1146, Feb. 2010.

9

Processos biológicos: fitorremediação

Aline Lopes e Lima, Lígia Ferrari Torella di Romagnano
e Daniel Carlos Leite

As plantas representam um grupo de organismos capaz de realizar processos de descontaminação, denominados fitorremediação. A fitorremediação pode ser estabelecida por meio de técnicas que estimulem o desenvolvimento de espécies de ocorrência natural ou pela introdução de espécies vegetais com capacidade fitorremediadora reconhecida para um dado contaminante.

A fitorremediação tem emprego tecnológico uma vez que a vegetação (local ou inserida em áreas contaminadas) modifica a estrutura físico-química dos substratos possibilitando a redução da disponibilidade de contaminantes por retenção e/ou degradação, quando são passíveis de assimilação pelos processos fisiológicos bioquímicos, pelos quais são reduzidos às formas moleculares inorgânicas ou intermediárias menos tóxicas (USEPA, 2001, 2005; EAPEN; SINGH; SOUZA, 2007; VANGRONSVELD et al., 2009).

Por esses efeitos positivos, a fitorremediação tem importância ecológica reconhecida para manutenção do equilíbrio e qualidade ambiental e seu uso tecnológico contribui para o aumento desses aspectos ambientais.

A fitorremediação de solos contaminados tem sido investigada e apontada como promissora em vários países. Inúmeras espécies são descritas como capazes de tolerar altas concentrações de contaminantes e de desenvolver mecanismos de retenção, imobilização e degradação por atuação exclusiva de suas enzimas (GERHARDT et al., 2009) ou pela atuação conjunta com microrganismos (ABHILASH; SINGH, 2009; BECERRA-CASTRO et al., 2012; SPACZYNSKI et al., 2012).

Para as escolhas das fitotécnicas é necessário elaborar critérios que integrem as informações científicas das áreas de biologia vegetal e química ambiental com aquelas previamente reconhecidas sobre as condições, particularidades, riscos e urgências ambientais locais. Assim, o presente capítulo apresenta a estrutura necessária para validação dos processos de fitorremediação em áreas contaminadas.

1. FITORREMEDIAÇÃO

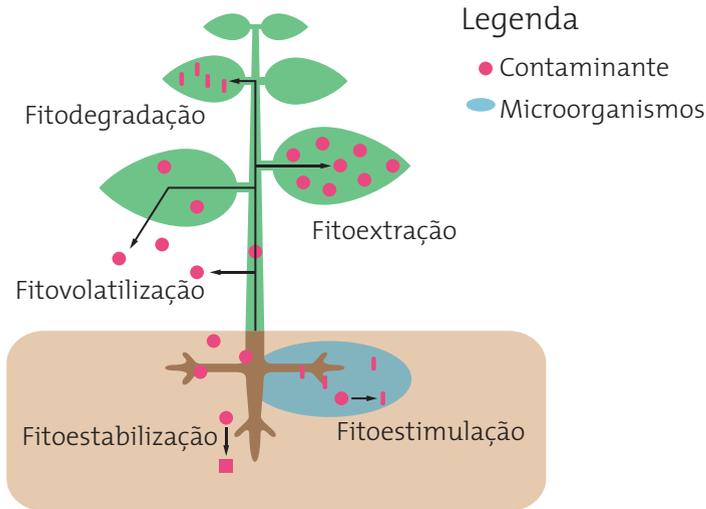
A fitorremediação é compreendida como uma técnica que utiliza plantas capazes de modificar a dinâmica de contaminantes retendo-os, reduzindo suas concentrações e tornando-os menos disponíveis no ecossistema. Por meio de mecanismos bioquímicos, as plantas podem modificar a estrutura físico-química dos contaminantes e degradá-los às formas moleculares intermediárias menos tóxicas (degradação parcial) ou a compostos inorgânicos atóxicos (degradação completa) (USEPA, 2001, 2005; EAPEN; SINGH; SOUZA, 2007; VANGRONSVELD et al., 2009).

1.1. Mecanismos envolvidos

Processos fisiológicos das plantas propiciam o seu desenvolvimento em ambientes contaminados, pela redução da toxicidade e/ou degradação parcial ou completa de contaminantes na zona das raízes (rizosfera) ou no interior dos tecidos vegetais (USEPA, 2005). São cinco os principais mecanismos que podem ocorrer simultaneamente e/ou sequencialmente no uso de plantas (Figura 1): fitoestabilização, fitoestimulação, fitoextração, fitodegradação e fitovolatilização (USEPA, 2005; PILON-SMITS, 2005).

Figura 1 - Principais mecanismos e vias de transporte dos contaminantes envolvidos na fitorremediação

Fonte: Adaptado de Pilon-Smits (2005)



Na fitoestabilização o poluente torna-se mais estável no solo por meio de efeitos físicos e/ou químicos proporcionados pela planta (ANDRADE; TAVARES; MAHLER, 2007). As raízes aumentam a retenção física de contaminantes, pois modifica a dinâmica dos solos, estabilizando-os contra processos erosivos e conseqüentemente, reduz a lixiviação. Na fitoestabilização química, as raízes das plantas liberam substâncias (exsudados) que podem alterar a solubilidade do contaminante, convertendo-o para formas inertes, mais estáveis ou menos bi-disponíveis. Além disso, esses exsudados podem ser ricos em enzimas que atuam na degradação direta dos contaminantes ou servir como fonte de nutrientes aumentando a atividade microbiana, que, por sua vez, também interfere no destino dos contaminantes. Rovira e Davey (1974) encontraram uma colonização bacteriana vinte vezes maior em solos de mesmas condições com raízes, o que favoreceu a degradação de contaminantes.

Além de estabilização física e/ou química, os exsudados radiculares podem favorecer a degradação dos contaminantes, por meio dos mecanismos de rizodegradação e rizoestimulação (USEPA, 2000). Os exsudados associados às modificações microclimáticas, advindas com a inclusão da vegetação, proporcionam maior colonização microbiana, e maior estímulo à biodegradação rizosférica do

contaminante (USEPA, 2000). Nessa relação mutualística, bactérias e fungos podem beneficiar o desenvolvimento das plantas em ambiente contaminado (ANDRADE; TAVARES; MAHLER, 2007). Algumas bactérias, como a *Azobacter* sp, por exemplo, além de protegerem o sistema radicular dos efeitos negativos do contaminante sobre o tecido vegetal, podem fixar nitrogênio gasoso para formas orgânicas, tornando-o passível à assimilação pelas plantas (MELO, 2001).

Na fitoextração ocorre a absorção dos poluentes do solo pelos tecidos das raízes e posterior acúmulo nos demais tecidos das plantas (RASCIO; NAVARILIZZO, 2011). São conhecidas como hiperacumuladoras as espécies que apresentam altas taxas de absorção e acúmulo de contaminantes. Esse mecanismo pode estar associado à fitodegradação, em que além da absorção, ocorre a bioconversão do contaminante em formas menos tóxicas nos tecidos vegetais (RASCIO; NAVARILIZZO, 2011).

A fitodegradação compreende a ação de complexos enzimáticos para a metabolização desses contaminantes através de vias intra ou extracelulares (PILON-SMITS, 2005). Esse processo foi reconhecido para a detoxicação exclusiva de poluentes orgânicos (como herbicidas, TCE e PCB) por sua mobilidade nos tecidos vegetais e por serem passíveis à degradação enzimática (DOTY et al., 2003). No entanto, se a planta não é capaz de degradar o contaminante, promovendo, exclusivamente, a fitoextração, tornam-se necessários cuidados posteriores à aplicação da técnica, como remoção e disposições adequadas dos materiais biológicos (USEPA, 2005).

A fitovolatilização é um processo no qual, após absorção e possível degradação nos tecidos das plantas, os poluentes são liberados em forma volátil na atmosfera, via transpiração (BURKEN; SCHNOOR, 1999). Estudos preliminares devem ser realizados a fim de detectar a ocorrência da fitovolatilização e, se há transpiração de contaminantes, em qual nível, para verificar se há riscos ambientais associados (ITRC, 2009).

2. CENÁRIO CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO DE PROCESSOS DA FITORREMEDIAÇÃO

O uso sistematizado de vegetais para remediar solos contaminados é bastante recente e vem sendo desenvolvido como processo tecnológico apenas nesta última década (USEPA, 2005). A fitorremediação pode ser aplicada para praticamente todos os tipos de contaminantes, incluindo metais pesados (Vangronsveld et al., 2009), compostos organoclorados (PEREIRA; MONTERRO-

SO; MACIÁS, 2010), solventes, explosivos (STRAND, 2004), hidrocarbonetos poliaromáticos (BANKS et al., 2003), compostos radioativos (DUQUÈNE et al., 2009), entre outros (ANDRADE; TAVARES; MAHLER, 2007).

Grande parte dos estudos com fitorremediação é voltada à aplicação de espécies vegetais em solo contaminado por metais pesados, em que as plantas com potencial hiperacumulador são utilizadas para promover a extração e absorção desses metais em seus tecidos (fitoextração). Teixeira (2005) analisou a aplicação da espécie *Helianthus annuus* (girassol) em um sítio contaminado pelos metais arsênio, cromo e cobre. A espécie não somente tolerou os efeitos fitotóxicos dos metais, como foi capaz de absorvê-los em diferentes concentrações. Outras instituições têm realizado pesquisas a fim de verificar melhores combinações entre espécies e microrganismos no acúmulo de metais. Como exemplo, há os ensaios realizados no Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) que testam os efeitos do cádmio na associação da espécie leguminosa *Canavalia ensiformis* (feijão-deporco) e fungos micorrízicos (ANDRADE; TAVARES; MAHLER, 2007).

Dentre as famílias mais empregadas no processo de remoção de metais do solo destacam-se as famílias *Salicaceae*, *Brassicaceae*, *Cyperaceae*, *Laminaceae*, *Poaceae* e *Scrophulariaceae* (BROOKS, 1998). Segundo Joly (1987), a família *Salicaceae* inclui representantes arbóreos de dois únicos gêneros *Salix* (chorão ou salgueiro) e *Populus* (álamo ou choupo). O primeiro gênero tem uma espécie nativa no Brasil e o segundo encontra-se como planta introduzida. A família *Cyperaceae* é composta por representantes herbáceos, que crescem em sua maioria em terrenos brejosos ou alagadiços. Esta família, com cerca de 70 gêneros e mais de 3500 espécies, tem larga distribuição em todo o mundo. No Brasil são bastante conhecidas certas espécies do gênero *Cyperus* (tiririca, papiro). A família *Scrophulariaceae* compreende 200 gêneros com aproximadamente 3000 espécies, com seu centro de dispersão principal nas regiões temperadas do hemisfério norte, sendo relativamente raras na flora brasileira. São em geral plantas herbáceas ou subarborescentes.

Já a fitorremediação de contaminantes orgânicos pode ocorrer por ações diretas ou indiretas sobre o composto químico (ANDRADE; TAVARES; MAHLER, 2007). Nas ações diretas ocorre degradação dos compostos através da atuação de enzimas radiculares ou incorporação do composto por metabolização nos tecidos vegetais. Nas ações indiretas pode ocorrer a degradação total ou parcial dos compostos pela atuação de microrganismos (ANDRADE; TAVARES; MAHLER, 2007).

Singh (2003) verificou a degradação de isômeros de HCH na rizosfera de *Kochia sp.*, quando após 10 dias de tratamento cerca de 98% da concentração inicial daquele contaminante foi degradado pela atividade microbiana na raiz das plantas. Em solos vegetados a concentração de HCH reduziu quatro a cinco vezes mais nos solos adjacentes à rizosfera quando comparado com solos sem plantas (ABHILASH; SINGH, 2009). Além de promover a biodegradação desse contaminante, plantas podem removê-los do solo e acumular nos tecidos vegetais (PEREIRA et al., 2006).

A aplicação de técnicas fitorremediadoras para compostos orgânicos tem merecido atenção pelo potencial de aplicação em grandes áreas contaminadas, como por exemplo, o trabalho desenvolvido pelo IPT no tratamento de solos contaminados com organoclorados (IPT, 2013). Esse experimento em casa de vegetação possibilitou a avaliação da tolerância, pela capacidade de germinação e do desempenho ecofisiológico destas sete espécies: *Brachiaria decumbens* Stapf (braquiária, *Poaceae*; de hábito gramíneo), *Medicago sativa* L. (alfafa, *Fabaceae*; de hábito herbáceo), *Mucuna pruriens* (L.) DC. (mucuna preta, *Fabaceae*; de hábito herbáceo), *Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit (leucena, *Fabaceae*; de hábito arbóreo), *Ricinus communis* L. (mamona, *Euphorbiaceae*; de hábito herbáceo-arbustivo), *Schinus molle* L. (aroeira salsa, *Anacardiaceae*; de hábito arbóreo) e *Schinus terebinthifolius* Raddi (aroeira mansa/ pimenteira, *Anacardiaceae*; de hábito arbóreo)

Naquele trabalho, foram estudadas espécies potenciais de ocorrência natural e realizados levantamentos bibliográficos e verificou-se a eficácia da fitorremediação com sete espécies em casa de vegetação, após cinco meses de ensaios. O Quadro 1 apresenta as espécies estudadas.

Além do seu potencial remediador, a fitorremediação também deve ser vista como forma de recuperação de áreas, adicionando ou complementando benefícios não incluídos por técnicas convencionais, como a redução de processos erosivos e a formação de barreiras naturais que impedem o carreamento e lixiviação da contaminação.

Nas esferas acadêmicas e dos setores público-privados internacionais, das agências e empresas de consultoria e gestão de áreas contaminadas, a fitorremediação é reconhecida e aplicada como uma solução alternativa à recuperação de solos e águas contaminados por substâncias orgânicas e inorgânicas de forma difusa e/ou pontual, heterogênea ou concentrada, diante do custo-benefício favorável e a promoção socioambiental intrinsecamente associada à sua aplicação (USEPA, 1998, 2000, 2009).

Quadro 1 - Relação de espécies fitorremediadoras de compostos orgânicos

Fonte: IPT (2013)

Contaminante	Espécie remediadora	Família	Mecanismo	Referência
HCH	<i>Brachiaria decumbens</i>	Poaceae	Capaz de absorver HCH	IPT (2013)
Contaminantes orgânicos (TPH, PAHs, pesticidas, solventes clorados, PCBs)	<i>Medicago sativa L.</i>	Fabaceae	Redução dos contaminantes	White (2000); Chaundry et al. (2002)
Sódio trifloxissulfuron	<i>Mucuna aterrima</i> (Piper & Tracy) Holland	Fabaceae	–	Procópio et al.(2004); Santos et al. (2004); Pires et al.(2006)
Tricloroetileno	<i>Leucaena leucocephala</i> (Lam.) de Wit	Fabaceae	Capaz de absorver e metabolizar TCE	Doty et al. (2003)
Contaminantes orgânicos (TPH, PAHs, pesticidas, solventes clorados, PCBs)	<i>Ricinus communis L.</i>	Euphorbiaceae	–	Huang et al. (2011)
HCH	<i>Schinus molle</i>	Anacardiaceae	Capaz de absorver HCH	IPT (2013)
HCH	<i>Schinus terebentifolius</i>	Anacardiaceae	Capaz de absorver HCH	IPT (2013)

Complementarmente à remediação, o uso de plantas pode conferir a melhora da qualidade ambiental e pode ser implantado também com o objetivo de adequação ambiental, de agregar valor paisagístico-recreativo, de ampliar a cadeia econômica pela possibilidade do reuso das substâncias químicas extraídas pela vegetação e mesmo do uso dos recursos vegetais propriamente, como madeiras, fibras, óleo, e de garantir diversos serviços ambientais (MORENO et al., 2008; TRAPP; KARLSON, 2001).

2.1. Combinação de tecnologias

O uso de derivados vegetais para remediação, também tem sido associado a outras tecnologias, como por exemplo, o uso de biofilmes de celulose e lignina de bambus filamentosos em biorreatores para o tratamento de água superficial contaminada (CAO et al., 2012) e o carvão ativado de bambu para remoção simultânea de 2,4-diclorofenol e cádmio de solos pela combinação de remediação eletro-cinética (MA et al., 2010). Outra possibilidade é o uso de plantas em fitorreatores, onde ocorre a bioamplificação de microrganismos que aumentam

a degradação do contaminante, como foi verificado para o tratamento de corantes em efluentes industriais na associação de *Portulaca grandiflora* (onze-horas) e bactérias *Pseudomonas* (KHANDARE et al., 2013).

A fitorremediação pode ser acompanhada por diversas técnicas *in situ*, em especial pela biorremediação, uma vez que há interação mútua entre as duas técnicas. Há relatos em diversos trabalhos de fitorremediação de poluentes orgânicos em que os principais mecanismos envolvidos foram a rizoestimulação e fitodegradação. Esses mecanismos apresentam benefícios diretos, pois envolvem a detoxicação dos contaminantes no solo ou nos tecidos vegetais. Os riscos de biomagnificação, causada pela entrada do contaminante na cadeia alimentar, e da volatilização de compostos tóxicos por meio da transpiração tornam-se menores. Nesses casos, a avaliação de todos os riscos inerentes à técnica só é possível por meio da avaliação *in situ* dos processos que ocorrem na vegetação e pelo acompanhamento de experimentos controlados utilizando espécies potenciais em condições aproximadas às da área de estudo.

Além das inoculações diretas de microrganismos, pode-se estimular a microbiota radicular por meio de métodos alternativos, como a adubação e incorporação de matéria orgânica que é uma técnica complementar bastante viável pelos baixos custos e alto rendimento para o tratamento de organoclorados. Diversas fontes apontam melhora da biodegradação de organoclorados com o aumento da matéria orgânica no solo, pelo benefício direto tanto para a vegetação quanto para os microrganismos. Um exemplo desse benefício foi observado por Abhilash e Singh (2008) nos testes sobre a incorporação de bagaço de cana pré-tratado em solo contaminado por HCH. Os autores verificaram que quando aplicado em igual peso de solo houve redução de 50% do HCH em dois meses, o que representou um aumento na biodegradação em aproximadamente quatro vezes. Além disso, as fibras de celulose são aniônicas e proporcionam maior retenção físico-química do HCH reduzindo, inclusive, o processo de lixiviação do pesticida no solo.

O efeito da adição do bagaço da cana-de-açúcar poderia ainda ser testado junto à rega periódica das plantas fitorremediadoras com vinhaça diluída, uma vez que esta também é subproduto da indústria do álcool, de fácil aquisição e que pode constituir uma fonte de matéria orgânica e nutrientes mais prontamente disponível às plantas (Informação verbal)¹. Para cada litro de álcool pro-

¹ Informação verbal fornecida pela Dra. Sara A. L. de Andrade do IB/ UNICAMP, em 2010.

duzido, 12 litros de vinhaça são gerados e, portanto, é considerado um poluente de grande impacto. A aplicação adequada desses materiais, além de possibilitar uma solução ao descarte da vinhaça, pode favorecer a fitorremediação de solo contaminados, atentando-se apenas ao fato de se não representarem uma entrada de outros contaminantes na área a ser remediada, provenientes do cultivo convencional que utiliza agrotóxicos intensivamente. Assim, recomenda-se o uso dos subprodutos da cana-de-açúcar, e de qualquer outro substrato para incremento nutricional, advindos de produção orgânica para aplicação em testes de bancada e pilotos *in situ*.

3. VANTAGENS E LIMITAÇÕES

A fitorremediação é reconhecida como uma tecnologia de baixo impacto ambiental para o tratamento de contaminações *in situ*, *on site* e ainda *ex situ*, uma vez resiliente, auto reparadora, que demanda poucos recursos energéticos, mão-de-obra e manutenção e que ainda pode trazer benefícios tais como:

- melhorar a qualidade do ar, aumentar o sequestro de gases estufas e reduzir a poluição sonora;
- apresentar baixa geração secundária de resíduos para o ar e a água; os produtos gerados são menos tóxicos e menos concentrados comparado às tecnologias físicas e químicas, o que confere condições mais seguras;
- reduzir processos erosivos, carreamento de particulados e lixiviação de contaminantes (*runoff*) e aumentar a infiltração e retenção local de água;
- melhorar a estética dos ambientes, criar habitats, sendo positiva à percepção pública e educacional; promover a restauração e valorização durante e após a fase de remediação;
- ser aplicada em localidades remotas, de difícil acesso;
- pode ser complementar a outras técnicas ou para finalizar outros processos de remediação, bem como ser instalada como uma medida preventiva e também como sistema detector de escapes de contaminantes, podendo ser empregada para identificar e mapear focos de contaminação (RUSSELL, 2005; ITRC 2009).

Em contrapartida, a fitorremediação direta de contaminantes, por vezes é questionada por sua limitação às regiões de contato entre raiz e solo e às concentrações moderadas passíveis ao desenvolvimento de plantas (ITRC, 2009). De

fato, a fitorremediação tem sido reconhecida como mais adequada para contaminações de baixo e médio nível (USEPA, 1998; SPACZYNSKI et al., 2012). No entanto, mesmo que a fitorremediação seja inviável para o tratamento direto de contaminantes em grandes profundidades e/ou em concentrações muito elevadas a níveis fitotóxicos, outros efeitos da vegetação no destino de contaminantes devem ser considerados. Isso porque, a vegetação em áreas contaminadas promove recuperação da qualidade ambiental pela estabilização de terrenos, retenção de contaminantes lixiviados ou presentes na atmosfera, podendo, inclusive, reduzir a disponibilidade e a toxicidade por ações indiretas físicas e químicas, que favorecem o aumento da degradação *in situ* de contaminantes de natureza orgânica dispersos no ambiente e ainda adicionar ou complementar benefícios não incluídos por outras técnicas de remediação (WALTON; ANDERSON, 1990; USEPA, 2001; PILON-SMITS, 2005; ANDRADE; TAVARES; MAHLER, 2007; ITRC, 2009).

4. CRITÉRIOS TÉCNICO-CIENTÍFICOS PARA APLICAÇÃO DA FITORREMEDIAÇÃO

Como qualquer outro processo de remediação, a aplicação da fitorremediação objetiva a redução das concentrações de contaminantes a níveis seguros e compatíveis com a proteção da saúde humana, além de impedir e dificultar a disseminação de substâncias nocivas ao meio ambiente. Dessa forma, as limitações à sua aplicação devem ser criteriosamente avaliadas considerando as condições e urgências que acarretam à área contaminada, tais como:

- variação do tempo e da eficiência de remediação das espécies vegetais;
- complexidade das medições das taxas de fitorremediação;
- variações nas taxas e eficiência das fitotécnicas conforme condições ambientais;
- complexidade do monitoramento dos componentes envolvidos;
- modificações intrínsecas nas propriedades físicas e químicas do solo e dos contaminantes quando na própria aplicação das fitotécnicas;
- possibilidade de produção de metabólitos secundários e formas intermediárias de contaminantes pelas plantas;
- dificuldade da extrapolação dos modelos desenvolvidos em casa de vegetação para o campo (USEPA, 2001; ITRC, 2009).

As inúmeras e interdependentes variáveis envolvidas na fitorremediação tornam a aplicação da tecnologia mais complexa, mas não impeditiva sendo necessário apenas elencar critérios de monitoramento para garantir os objetivos do plano de remediação na área contaminada.

Os principais componentes a serem remediados em uma área contaminada só podem ser definidos após a realização de estudos preliminares como será discutido adiante.

Amostras de tecidos vegetais podem ser utilizadas para apontar fontes emissoras e o destino dos contaminantes (biomonitoramento), ajudar a redefinir locais para novas perfurações exploratórias ou para outras técnicas de investigação convencionais, e para determinar potenciais espécies para aplicações futuras *in situ*.

5. ROTEIRO PROPOSTO PARA APLICAÇÃO DA FITORREMEDIAÇÃO EM ÁREAS CONTAMINADAS

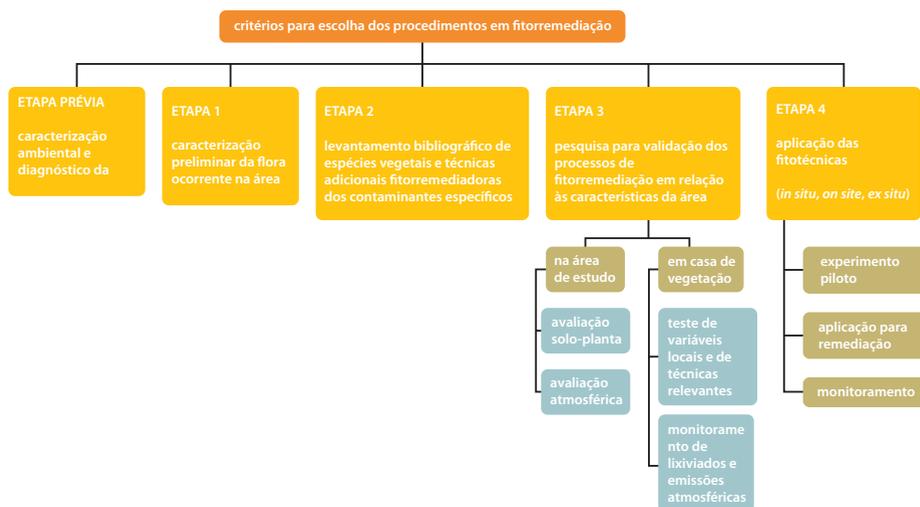
As informações preliminares sobre a área definem o conjunto de particularidades para as possibilidades do emprego das técnicas de fitorremediação, que basicamente poderão advir do estímulo natural dos processos de atenuação já promovidos e reconhecidos pela vegetação local e/ou pela inserção de espécies novas ou já ocorrentes na área.

Assim, cinco etapas são recomendadas para definir ações específicas pelo reconhecimento e estímulo dos processos de atenuação promovidos pela vegetação local ou inserida na área (Figura 2):

1. caracterização ambiental e diagnóstico da área;
2. caracterização preliminar da flora ocorrente na área;
3. levantamento bibliográfico de espécies vegetais e técnicas adicionais fitorremediadoras dos contaminantes específicos;
4. pesquisa para validação dos processos de fitorremediação sob as características da área;
5. aplicação das fitotécnicas (*in situ*, *on site*, *ex situ*).

Figura 2 - Etapas para a validação de fitorremediação

Fonte: Elaborado pelos autores



5.1. Etapa prévia: Caracterização ambiental e diagnóstico da área

Nessa etapa todo o conhecimento da área deve ser obtido e compilado, buscando prover respostas qualitativas e quantitativas a respeito da contaminação ocorrente, sua dinâmica nos receptores ambientais e os riscos associados.

Esses estudos preliminares servirão para embasar e direcionar a elaboração do projeto de remediação a ser implantado. A contaminação na área deve ter sua localização, extensão e concentrações determinadas com precisão e devem incluir a caracterização dos solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas e as emissões atmosféricas, a fim de determinar as principais vias de exposição (ITRC, 2009). Amostras de tecido vegetais poderão até mesmo ser utilizadas para ajudar a redefinir locais para novas perfurações exploratórias e outras técnicas de investigação convencionais, sendo que esses resultados poderão ser aproveitados futuramente para determinar potenciais espécies para aplicação.

A etapa de diagnóstico é determinante para a aplicação da técnica. No caso da fitorremediação, a sua viabilidade pode ser comprometida caso as concentrações dos contaminantes apresentem níveis de toxicidade muito elevados às plantas ou muito distantes da zona de influência radicular (ITRC, 2009), o

que deverá ser avaliado para as condições específicas locais e dos contaminantes em questão.

5.2. Etapa 1: caracterização preliminar da flora ocorrente na área

A caracterização preliminar da vegetação na área contaminada deve ser realizada com o intuito de identificar as espécies vegetais que ocorrem naturalmente na área. Cada espécie levantada tem sua identificação taxonômica realizada por meio de consulta a um taxonomista ou a materiais bibliográficos. As espécies também são classificadas de acordo com sua origem, ou seja, nativas ou exóticas, sendo exóticas aquelas não pertencentes à flora tipicamente brasileira.

O reconhecimento prévio da vegetação contribui com informações sobre a identificação de zonas contaminadas. Em alguns casos, a vegetação existente, os padrões de crescimento e a saúde em geral das plantas fornecem uma indicação inicial de onde a contaminação pode existir.

5.3. Etapa 2: levantamento bibliográfico de espécies vegetais e técnicas adicionais fitorremediadoras dos contaminantes específicos

Deve ser realizado o levantamento de espécies vegetais descritas na literatura científica como fitorremediadoras ou potencialmente fitorremediadoras de contaminantes orgânicos de interesse, como organoclorados e outros com estruturas químicas relevantes para a remediação.

Bancos de dados científicos, bancos de patentes, acervos de universidades, institutos e empresas podem ser utilizados para buscas específicas sobre o assunto, além de servirem como fonte para o levantamento de espécies que tem seu potencial remediador conhecido.

Essas fontes costumam ser alimentadas constantemente com novos estudos, trazendo diferentes abordagens sobre o tema. Em sua grande maioria, são estudos científicos realizados em escala experimental, mas há também trabalhos investigativos com plantas em áreas contaminadas, aplicações tecnológicas e até mesmo técnicas que podem ser desenvolvidas complementarmente ao uso da fitorremediação, como o *input* de material orgânico para estimular a atividade microbiana a fim obter maiores níveis de degradação em solos contaminados por compostos orgânicos.

Cada espécie levantada é categorizada de acordo com o contaminante alvo da pesquisa. Complementarmente, as informações sobre técnicas associadas di-

reta ou indiretamente são consideradas e destacadas para subsidiar futuras avaliações de combinações técnicas.

5.4. Etapa 3: Pesquisa para validação dos processos de fitorremediação sob as características da área

Após a realização das etapas anteriores, os procedimentos técnicos para fitorremediação já estarão configurados para que sejam avaliados, a fim de validá-los para o cenário específico da área contaminada. Tais procedimentos podem ser validados parcialmente ou de forma condicionada ou mesmo para que sejam refutados e redefinidos, no caso em que se constate a baixa eficiência em relação ao que era necessário e/ou esperado, ou que confira riscos ambientais e sociais.

Para a validação, é necessário o planejamento, condução e avaliação de experimentos em casa de vegetação e/ou em escala piloto, já na área de estudo, baseado nos resultados obtidos anteriormente e em outras avaliações técnicas relacionadas, como disponibilidade de mudas e sementes no período da implantação, levantamento de custos, materiais e mão-de-obra, seguido de compras e contratações.

Em casa de vegetação, são realizados testes utilizando amostras de solo contaminado com características similares às da área para garantir que as plantas são capazes de sobreviver a tais condições. Desta maneira, também é avaliado o desempenho de possíveis técnicas consideradas relevantes associadas às plantas e monitorar a ocorrência de lixiviados e emissões atmosféricas.

Já em escala piloto – *in situ*, podem ser conduzidos estudos de viabilidade de campo para avaliar se as plantas serão de fato capazes de promover a remediação dos contaminantes ou se serão necessárias medidas prévias a sua aplicação.

Os mecanismos predominantes associados à fitorremediação (fitoextração, fitoestabilização, entre outros) levam a diferentes estratégias do projeto de implantação, mas os parâmetros mais importantes a serem reconhecidos devem incluir a escolha de espécies adequadas, a densidade e o padrão de semeadura e plantio, absorção e capacidade de detoxicação dos contaminantes, o período requerido para tratamento, zona de influência e as taxas de transpiração (EAPEN; SINGH; SOUZA, 2007).

5.5. Etapa 4: Aplicação das fitotécnicas (*in situ*, *on site*, *ex situ*)

Para a aplicação da fitorremediação é necessária infraestrutura e requisitos de preparação do local semelhantes ao exigido pela maioria dos projetos de remediação, como a terraplanagem do terreno e sistemas de drenagem de águas pluviais. Além da preparação do terreno, a instalação de sistema de irrigação e manutenção periódica dos nutrientes do solo por adubagem muitas vezes é necessária para assegurar a germinação e desenvolvimento vigorosos das plantas.

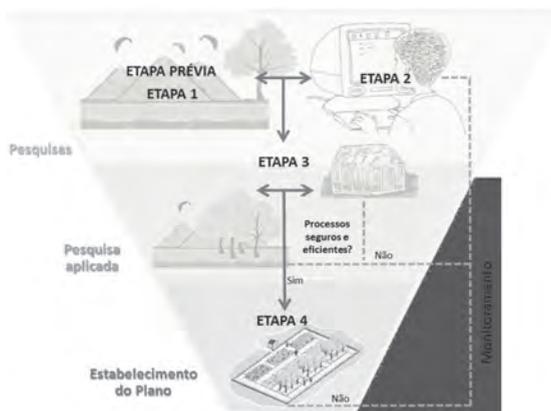
O crescimento, desenvolvimento e saúde das plantas tem influência direta na capacidade do sistema de realizar a remediação pretendida. Por isso, as partes aéreas e sistemas radiculares das plantas devem ser monitorados durante todo o projeto, a fim de verificar possíveis efeitos deletérios ocasionados pela contaminação. Da mesma maneira, devem ser monitoradas as taxas de transpiração e deve-se realizar coletas periódicas de ar a fim de verificar a ocorrência de contaminação atmosférica oriunda dos mecanismos fisiológicos do vegetal (USEPA, 2001). É importante também acompanhar as condições climáticas locais que podem de alguma forma afetar o crescimento da vegetação, como temperatura, umidade relativa do ar e níveis de radiação solar (ITRC, 2009).

Coletas periódicas de tecidos vegetais são realizadas visando obter dados de acompanhamento sobre o desempenho da remediação. Havendo o acúmulo considerável de contaminantes nos tecidos, é necessária a remoção do material vegetal pós-tratamento e destinação adequada desse material.

A Figura 3 representa esquematicamente a condução das pesquisas e a implantação do plano de intervenção. Cada uma das etapas criam critérios que especificam os componentes a serem incluídos no plano de intervenção visando a fitorremediação de forma específica à área contaminada.

Figura 3 - Esquema para implantação de plano de intervenção com o uso de fitorremediação

Fonte: elaborado pelos autores



6. ESTIMATIVA DE CUSTOS

A estimativa dos custos de implantação, do montante de investimentos em equipamentos e instalações (*capital expenditure, capex*) e aqueles associados à manutenção e aos gastos de consumíveis e outras despesas operacionais (*operational expenditure, opex*) relacionadas à fitorremediação devem considerar alguns fatores, como:

- aqueles característicos às espécies vegetais escolhidas, como disponibilidade e formas de aquisição de sementes, idade e origem de mudas, preço e disponibilidade das mudas no mercado;
- as condições ambientais, como a disponibilidade e a qualidade de recursos hídricos e edáficos, e
- as concentrações, formas de dispersão e heterogeneidade da contaminação da área.

Esses fatores combinados tornam o cálculo das estimativas de custos associados à fitorremediação mais complexo, pois em cenários de contaminações reais é comum o histórico de deposições irregulares e variáveis, sendo que os tipos e as concentrações de contaminantes, as características físico-químicas, hídricas e edáficas são heterogêneas e envolvem diferentes compartimentos e situações de contaminação na mesma área.

A avaliação econômica atrela-se ao desempenho das fitotécnicas frente às condições específicas da área contaminada (CASTELO-GRANDE et al., 2010). Segundo a equipe de fitotecnologias do *Interstate Technology & Regulatory Council* (ITRC, 2009), essa avaliação deve ocorrer com base no ciclo de vida do processo e deve considerar os custos presentes em cada fase do projeto e incluir estimativas brutas dos recursos destinados ao planejamento e engenharia, laboratórios e aqueles relacionados à operação, manutenção e monitoramento.

São muitas as particularidades das técnicas de fitorremediação que contribuem para que esta seja uma tecnologia alternativa de baixo impacto ambiental e economicamente viável, principalmente quando são aplicadas *in situ*, sob energia solar e que faz uso de equipamentos e materiais simples comuns à agricultura (CUNNINGHAM et al., 1996).

Os processos mais dispendiosos da técnica podem estar associados à fase de planejamento, quando há eventualmente a necessidade de realizar obras de engenharia para a preparação da área.

As fases agrônômicas, de implantação e operação, que incluem o cultivo e a melhoria das condições ambientais, como adubação e remoção de entulhos, podem apresentar valores insignificantes quando comparadas às despesas administrativas, comuns a todos os projetos de remediação.

Nas fases de operação, monitoramento e manutenção os maiores custos ficam por conta das análises laboratoriais. Mas, uma vez que fitorremediação atua de maneira mais lenta quando comparada aos métodos de remediação físico-químicos, esses custos tendem a se estender ao longo do processo, resultando em custos anuais relativamente baixos. Entretanto, tais custos são também requisitados em quaisquer tecnologias de remediação em suas fases de operação e monitoramento (SCHRODER; HARVEY; SCHWITZGUÉBEL, 2002), com a diferença positiva de que os recursos vegetais gerados podem ser integrados em uma cadeia produtiva e conferir outras melhorias e vantagens ambientais (WITTEERS et al., 2011; BIOCLEAR, 2013).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo considerou a viabilidade do uso de plantas para a remediação de diferentes poluentes, apresentando os benefícios conferidos pela técnica e também algumas de suas limitações.

Sua aplicação tecnológica é promissora, especialmente por ser de baixo custo comparativamente a outras técnicas, pela efetividade de remoção de mo-

léculas complexas, como os organoclorados, e por promover a recuperação ambiental. A utilização de vegetais tem ação não apenas reparadora de ambientes contaminados, mas servem também como indicadores ambientais, permitindo o monitoramento contínuo da área afetada.

Além disso, quando combinada a outras tecnologias, a ação remediadora se amplia, promovendo melhor relação custo-benefício e em menor prazo. Recomenda-se o aprimoramento de estudos sobre a combinação de técnicas, especialmente com o uso de microrganismos (fito e biorremediação).

O panorama global de solos contaminados torna necessários estudos intensivos para o desenvolvimento e aplicação de diferentes tecnologias de remediação. A fitorremediação é uma proposta viável, de baixo custo e que traz muitos benefícios ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABHILASH, P. C.; JAMIL, S.; SINGH, V.; SINGH, A.; SINGH, N.; SRIVASTAVA, S. C. Occurrence and distribution of hexachlorocyclohexane isomers in vegetation samples from a contaminated area. **Chemosphere**, v. 72, n. 1, p. 79-86, May 2008.

ABHILASH, P. C.; SINGH, N. Seasonal variation of HCH isomers in open soil and plant-rhizospheric soil system of a contaminated environment. **Environmental Science Pollution Research**, v. 16, n. 6, p. 727-740, Sept. 2009.

ANDRADE, J. C. M.; TAVARES, S. R. L.; MAHLER, C. F. **Fitorremediação: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2007.

BANKS, M. K.; KULAKOW, P.; SCHWAB, A. P.; CHEN, Z.; RATHBONE, K. Degradation of crude oil in the rhizosphere of sorghum bicolor. **International Journal of Phytoremediation**, v. 5, n. 3, p. 225-234, 2003.

BECERRA-CASTRO, C.; PIETRO-FERNÁNDEZ, A.; KIDD, P. S.; WEYENS, N.; RODRÍGUEZ-GARRIDO, M.; TOUCEDA-GONZÁLES, M.; ACEA, J.; VANGRONSVELD, J. Improving performance of *Cytisus striatus* on substrates contaminated with hexachlorocyclohexane (HCH) isomers using bacterial inoculants: developing a phytoremediation strategy. **Plant Soil**, v. 362, n. 1/2, p. 1-14, 2012.

BIOCLEAR. **Biovisie Magazine**, n. 1, n. 2, n. 3, 2013. Disponível em: <<http://www.bioclear.nl/publicaties/magazine>>. Acesso em: 30 ago. 2013.

BROOKS, R. R. **Plants that hyperaccumulate heavy metals: their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining.** New York: CAB International Publishing, 1998. 380 p.

BURKEN, J. G.; SCHNOOR, J. L. Distribution and volatilization of organic compounds following uptake by hybrid poplars. **International Journal of Phytoremediation**, v. 1, n. 2, p. 39-51, 1999.

CAO, W.; ZHANG, H.; WANG, Y.; PAN, J. Bioremediation of polluted surface water by using biofilms on filamentous bamboo. **Ecological Engineering**, v. 42, p. 146-149, May 2012.

CASTELO-GRANDE, T.; AUGUSTO, A. P.; MONTEIRO, P.; ESTEVEZ, M. A.; BARBOSA, D. Remediation of soils contaminated with pesticides: a review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90, n. 3/6, p. 438-467, 2010.

CUNNINGHAM, S. D.; ANDERSON, T. A.; SCHWAB, P.; HSU, F. C. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. **Advances in Agronomy**, v. 56, n.55-114, 1996.

DOTY, S.; SHANG, T.; WILSON, A.; MOORE, A.; NEWMAN, L.; STRAND, S.; GORDON, M. Metabolism of the soil and groundwater contaminants, ethylene dibromide and trichloroethylene, by the tropical leguminous tree, *leuceana leucocephala*. **Water Research**, v. 37, n. 2, p. 441 - 449, 2003.

DUQUÈNE, L.; VANDENHOVE, H.; TACK, F.; MEERS, E.; BAETEN, J.; WANNIJN, J. Enhanced phytoextraction of uranium and selected heavy metals by Indian mustard and ryegrass using biodegradable soil amendments. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 15, p. 1496-1505, 2009.

EAPEN, S., SINGH, S.; SOUZA, S. F. Phytoremediation of metals and radionuclides. *In*: SINGH, S.N.; TRIPATHI, R. D. **Environmental bioremediation technologies**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. p. 189-206.

GERHARDT, K. E., HUANG, X., GLICK, B. R.; GREENBERG, B. M. Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: potential and challenges. **Plant Science**, v. 176, n. 1, p. 20 - 30, Jan. 2009.

HUANG, H.; YU, N.; WANG, L.; GUPTA, D. K.; HE, Z.; WANG, K.; ZHU, Z.; YAN, X.; LI, T.; YANG X. The phytoremediation potential of bioenergy crop *Ricinus communis* for DDTs and cadmium co-contaminated soil. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 11034-11038, 2011.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. **Desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados com organoclorados**: avaliação da tecnologia de remediação por dessorção térmica. São Paulo: IPT, 2013. (Relatório Técnico 128 958-205)

ITRC - Interstate Technology & Regulatory Council. **PHYTO-3 - Phytotechnology technical and regulatory guidance and decision trees**: Revised. Phytotechnologies Team, Tech. Reg. Update. Washington, DC.: ITRC, 2009.

JOLY, A. B. **Botânica**: introdução à taxonomia vegetal. São Paulo: Nacional, 1987. 777 p.

KHANDARE, R. V.; KABRA, A. N.; KADAMA, A. A.; GOVINDWAR, S. P. Treatment of dye containing wastewaters by a developed lab scale phytoreactor and enhancement of its efficacy by bacterial augmentation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 78, p. 89-97, Mar. 2013.

MA, J. W.; WANG, F. Y.; HUANG, Z. H.; WANG, H. Simultaneous removal of 2,4-dichlorophenol and Cd from soils by electrokinetic remediation combined with activated bamboo charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1/3, p. 715-720, Apr. 2010.

MELO, I. S. Rizorremediação. In: MELO, I. S.; SILVA, C.; M. M. S.; SCRAMIN, S.; SPESSOTO, A. (Org.). **Biodegradação**. Jaguariúna: EMBRAPA-CNPMA, 2001. v. 1, p. 29-34.

MORENO, F. N.; ANDERSON, C. W. N.; ROBINSON, B. H.; MEECH, J. A.; SÍGOLO, J. B. Eco-gold gerando retorno econômico na remediação de passivos ambientais por meio da fitoextração. In: MOERI, N. M.; RODRIGUES, D.; NIETERS (Ed.). **Áreas contaminadas, remediação e revitalização – estudos de casos nacionais e internacionais**. São Paulo: Instituto Ekos Brasil, 2008. v. 4, p. 153-164.

PEREIRA, R. C.; ARBESTAIN, M. C.; GARRIDO, B. R.; MACIAS, F.; MONTERROSO, C. Behaviour of α -, β -, γ -, and δ -hexachlorocyclohexane in the soil-plant system of a contaminated site. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 1, p. 210 - 217, Nov. 2006.

PEREIRA, R. C., MONTERROSO, C., MACIÁS, F. Phytotoxicity of hexachlorocyclohexane: Effect on germination and early growth of different plant species. **Chemosphere**, v.79, n. 3, p. 326-333, 2010.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**, v. 56, p.15 - 39, 2005.

PIRES, F. R.; PROCÓPIO, S. O.; SOUZA, C. M.; SANTOS, J. B.; SILVA, G. P. Adubos verdes na fitorremediação de solos contaminados com o herbicida Tebuthiuron. **Caatinga**, Mossoró, v. 19, n. 1, p. 92-97, 2006.

PROCÓPIO, S. O.; SANTOS, J. B.; PIRES, F. R.; SILVA, A. A.; SANTOS, E. A.; CARGNELUTTI FILHO, A. seleção de plantas com potencial para fitorremediação de solos contaminados com herbicida trifloxysulfuron-sodium. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 2, p. 315-322, 2004.

RASCIO, N.; NAVARI-IZZO, F. Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? **Plant Science**, v. 180, n. 2, p. 169 - 181, 2011.

ROVIRA, A. D.; DAVEY, C. B. **The plant root and its environment**. Charlottesville, VA: University Press, 1974.

RUSSELL, K. **The use and effectiveness of phytoremediation to treat persistent organic pollutants**. [S.l.]: Environmental Careers Organization, 2005. 49p.

SANTOS, J. B.; PROCÓPIO, S.O.; SILVA, A. A.; PIRES, F. R.; RIBEIRO JÚNIOR, J. I.; SANTOS, E. A.; FERREIRA, L. R. Fitorremediação do herbicida Trifloxysulfuron Sodium. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 2, p. 323-330, 2004.

SCHRODER, P.; HARVEY, J. P.; SCHWITZGUÉBEL, J. Prospects for the phytoremediation of organic pollutants in Europe. **Environmental Science and Pollution Research**, v.9, n. 1, p. 1 - 3, 2002.

SINGH, N. Enhanced degradation of hexachlorocyclohexane isomers in rhizosphere soil of *Kochia* sp. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 70, n. 4, p. 775-782, 2003.

SPACZYŃSKI, M.; SETA-KOELSKA, A.; PATRZYLAS, P; BETLEJ, A.; SKÓRZYŃSKA-POLIT, E. Phytodegradation and biodegradation in rhizosphere as efficient methods of reclamation of soil contaminated by organic chemicals (A Review). **Acta Agrophysica**, v. 19, n.1, p. 155-169, 2012.

STRAND, S.E. **Mechanisms of phytoremediation of organics**. Washington, DC.: SEFS, 2004. Disponível em: <<http://rydberg.biology.colostate.edu/Phytoremediation/2004/MiriamWebsite/pmetabPCB1.pdf>>. Acesso em: 16 ago. 2006.

TEIXEIRA, L. C. C. **A fitorremediação como alternativa para recuperar solos contaminados com produto preservativo de madeira (arseniato de cobre cromatado – CCA): um estudo de caso.** 2005. 102 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2005.

TRAPP, S.; KARLSON, U. Aspects of phytoremediation of organic pollutants. review articles: Phytoremediation. **Journal of Soils and Sediments**, v. 1, n. 1, p.37-43, Mar. 2001.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **A citizen's guide to phytoremediation.** Washington, DC.: USEPA, 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iaq/pubs.html>>. Acesso em: 3 maio 2010.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Introduction to phytoremediation.** Washington, DC.: USEPA, 2000. (EPA-report EPA/600/ R-99/107). Disponível em: <<http://www.clu-in.org/download/remed/introphyto.pdf>>. Acesso em: 5 maio 2010.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Phytoremediation of contaminated soil and groundwater at hazardous waste sites.** Washington, DC.: USEPA, 2001. (PIVETZ, B.E. - EPA Groundwater Issue)

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Region 4, Atlanta, GA. **Close-out report for aberdeen pesticide dumps superfund site.** Washington, DC.: USEPA, 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region4/waste/npl/nplnc/aberdnnc.htm>>. Acesso em: 1 dez. 2010.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Evaluation of phytoremediation for management of chlorinated solvents in soil and groundwater.** The Remediation Technologies Development Forum Phytoremediation of Organics Action Team, Chlorinated Solvents Workgroup – RTDF. Washington, DC.: USEPA, 2005. Disponível em: <http://www.epa.gov/tio/download/rtdf/chlor_solv_management.pdf>. Acesso em: 1 maio 2010.

VANGRONSVELD, J.; HERZIG, R.; WEYENS, N.; BOULET, J.; ADRIAENSEN, K.; RUTTENS, A.; THEWYS, T.; VASSILEV, A.; MEERS, E.; NEHNEVAJOVA E.; VAN DER LELIE, D.; MENCH, M. Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 16, n.7, p. 765-794, 2009.

WALTON, B.; ANDERSON T. Microbial degradation of trichloroethylene in the rhizosphere: potential application to biological remediation of waste sites. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 4, p. 1012-1016, 1990.

WHITE, J. C. Phytoremediation of weathered p,p'-DDE residues in soil. **International Journal of Phytoremediation**, v. 2, n. 2, p. 133–144, Apr./June 2000.

WITTERS, N.; MENDELSON, R. O.; VAN SLYCKEN, S.; WEYENS, N., SCHREURS, E.; MEERS, E.; TACK, F.; CARLEER, R.; VANGRONSVELD, J. Phytoremediation, a sustainable remediation technology? Conclusions from a case study. I: Energy production and carbon dioxide abatement. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 1-16, Apr. 2011.

10

Processos térmicos: dessorção térmica *in situ*

Alex de Oliveira e Oliveira, Marcela Maciel de Araújo,
Scandar Gasperazzo Ignatius e Camila Peres Massola

A utilização de processos térmicos vem se difundindo nos últimos anos como uma alternativa eficiente e, em alguns casos, a solução mais econômica e rápida para a remediação de áreas contaminadas (KINGSTON et al., 2010; VIANA, 2006; PIRES, 2004).

A dessorção térmica *in situ* (DTIS) utiliza o aquecimento para causar a dessorção de substâncias. As tecnologias de aquecimento utilizadas pela DTIS abordadas com maiores detalhes neste capítulo são: condução e radiofrequência.

O objetivo desse capítulo é fornecer informações técnicas sobre as características de desempenho e projeto, custos e estratégias, para a contratação e implantação de sistemas de dessorção térmica *in situ*, visando fornecer subsídios para elaboração do plano de intervenção referente às medidas de remediação, exigido em alguns órgãos ambientais do país.

Este capítulo apresenta os seguintes itens:

- 1 - Visão geral dos sistemas de DTIS: apresenta a definição e uma visão geral dos sistemas de dessorção térmica *in situ*, além de descrever dois tipos de aquecimento disponíveis para esses sistemas: condução e radiofrequência.
- 2 - Aplicabilidade dos sistemas de dessorção térmica: descreve quando usar esta técnica de remediação por dessorção térmica em campo e qual o tipo de aquecimento escolher, trazendo informações necessárias para tomar essa decisão quanto a sua aplicação.
- 3 - Características de projeto e desempenho: fornece um resumo das principais características de desempenho e dos parâmetros do projeto para o desenvolvimento, a configuração, a concepção, a elaboração e a especificação dos sistemas de DTIS utilizando aquecimento por condução ou por radiofrequência. Discute como implementar a DTIS utilizando a condução ou a radiofrequência.
- 4 - Dados de custo: este item inclui informações de custo típico, resume questões de monitoramento e operação e mostra como estimar custo de um projeto de DTIS.
- 5 - Vantagens e desvantagens dos sistemas de DTIS: resume as principais vantagens e desvantagens dos sistemas de DTIS.

1. VISÃO GERAL DOS SISTEMAS DE DESSORÇÃO TÉRMICA *IN SITU*

Neste item é apresentada a definição de dessorção térmica *in situ* (DTIS) e tipos de sistemas de DTIS utilizados em remediação de áreas contaminadas.

1.1. Dessorção térmica

O governo federal dos Estados Unidos declarou a dessorção térmica como uma alternativa legal de remediação de áreas contaminadas há cerca de 30 anos e vem utilizando essa técnica em algumas áreas abrangidas pelo Programa *Superfund* administrado pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA).

De acordo com a USEPA (1995a), a dessorção térmica é um processo térmico de remediação de solos e águas subterrâneas que separa fisicamente os contaminantes do solo, por aquecimento, durante um período de tempo suficiente para volatilizar os contaminantes para posterior coleta e tratamento. É indicada para remediação de solos e águas subterrâneas em zonas fonte de contaminação com solventes clorados. Esse processo diferencia-se da in-

cineração, da vitrificação e da pirólise, por ser um processo físico que utiliza temperaturas mais baixas (tipicamente até cerca de 600°C). Dependendo da temperatura, o aquecimento pode diminuir a viscosidade do contaminante, diminuir a tensão superficial, aumentar a taxa de biodegradação, aumentar a solubilidade e a volatilidade.

A DTIS surgiu de uma adaptação da técnica de recuperação de petróleo pela indústria petrolífera, em que os poços continham aquecedor elétrico para aumentar o rendimento de jazidas em profundidades de até 600 m. Para a remediação de áreas contaminadas, a técnica foi adaptada para profundidades inferiores a 30 m (STEGEMEIER; VINEGAR, 2001).

Em outras técnicas de remediação o contaminante é destruído no solo antes de atingir a superfície. No caso da dessorção térmica, a degradação do contaminante pode ou não acontecer já que o aquecimento pode causar apenas a dessorção do contaminante ou sua degradação pelo aquecimento, como relatam Vinegar et al. (1998) em seus estudos. Contaminantes ou produtos de decomposição que não tenham sido destruídos *in situ* são removidos pelo fluxo de vapor/gás produzido pela bomba de sucção instalada na superfície do terreno e tratados em um sistema formado basicamente por unidades de oxidação térmica, troca de calor, absorção em coluna de carvão e/ou neutralização.

A possibilidade de surgimento de subprodutos altamente tóxicos, como dioxinas e furanos, a partir de reações físico-químicas dos contaminantes submetidos a altas temperaturas é menor na ausência de oxigênio. Em casos em que há possibilidade de ocorrência de dioxinas e furanos, o tratamento dos gases efluentes deve incluir aplicação de calor a temperaturas de pelo menos 1000°C.

De acordo com Vinegar et al. (1998), sistemas de dessorção térmica estão ligados à capacidade de volatilização dos contaminantes, que depende da sua pressão de vapor. A energia cinética das partículas líquidas aumenta com a elevação da temperatura, fazendo com que um número maior de partículas com energia cinética suficiente passe da fase líquida para a fase gasosa/vapor. A vaporização acontece quando a pressão de vapor da partícula iguala a pressão atmosférica.

1.2. Sistemas de dessorção térmica

Vários são os sistemas de dessorção térmica que estão sendo usados em projetos de remediação. Todos os sistemas consistem de duas etapas: (1) aquecer

o material contaminado, e (2) extrair e o gás ou vapor gerado, para evitar emissões de compostos químicos perigosos para a atmosfera (NAVFAC, 1998).

Esses sistemas diferenciam-se entre si pelos métodos usados na aplicação de calor e pelo sistema de tratamento de gases. O sistema de dessorção térmica *in situ* utiliza a transmissão direta de calor para a remoção de substâncias químicas perigosas de meios sólidos (BAKER; LACHANCE, 2003; PIRES, 2004).

Os sistemas de dessorção térmica *in situ* tratam o material contaminado no próprio local, eliminando os custos e as implicações da escavação ou dragagem e transporte do material para tratamento, que estão envolvidos nos métodos *ex situ* (NAVFAC, 1998).

A aplicação de calor no solo é efetuada geralmente em três períodos: (1) pré-aquecimento, (2) evaporação da água e (3) sobreaquecimento. Durante o primeiro período, os minerais do solo e fluidos são aquecidos até a temperatura de ebulição da água. Como a capacidade calorífica dos minerais que compõem o solo é pequena, nesse período, a temperatura do meio aumenta rapidamente, especialmente quando o solo se encontra pouco úmido. No segundo período, a temperatura permanece no ponto de ebulição da água (100°C), até que a água presente nos poros do solo seja evaporada. A duração desta fase depende da quantidade de água presente nos poros, da velocidade de fluxo e temperatura da água subterrânea. Durante o terceiro período, a temperatura do solo aumenta ainda mais rapidamente do que durante o primeiro período, uma vez que apenas os minerais do solo continuam a ser aquecidos (STEGEMEIER; VINEGAR, 2001).

2. APLICABILIDADE DOS SISTEMAS DE DESSORÇÃO TÉRMICA

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) os processos térmicos estão incluídos dentre os poucos métodos capazes de eliminar substâncias não aquosas (NAPLs) em fase livre, além de possibilitarem a remoção rápida de muitos tipos de compostos químicos do solo (CETESB, 1999).

O tempo para remediação de solos e águas subterrâneas utilizando processos térmicos pode levar desde alguns meses até vários anos (USACE, 2009). Para a USEPA (1999), a dessorção térmica, tanto na Inglaterra quanto nos Estados Unidos, mostra-se eficaz em relação à economia de dinheiro e tempo, além de eficiente na remoção dos contaminantes.

Alguns casos relatados por USEPA (1999) são abordados a seguir:

- Albany – Georgia – EUA, 42.000 toneladas de solo contaminado com pesticidas em concentrações maiores que 1.000 mg/kg foram tratadas

com dessorção térmica a 515°C durante 15 minutos, obtendo uma eficiência de remoção maior que 98%;

- Fort Richardson – Alasca – EUA, volumes de solos de 3.800 a 5.300 m³ com concentrações de até 1.000 mg/kg, foram tratados com dessorção térmica e extração de vapor a vácuo, num período de quatro a oito semanas;
- Anchorage – Alasca – EUA, o tratamento de 226,80 kg de contaminantes em 2.300 toneladas de solo por dessorção térmica, resultou em apenas 2,7 kg de contaminantes na área depois de seis semanas de aplicação;
- Liverpool – UK, solos com concentrações médias de PCBs de 120 mg/kg e hotspots com 1.300 mg/kg foram tratados com dessorção térmica a 450°C, reduzindo os níveis de contaminação a menos de 0,5 mg/kg.

De acordo com Stegemeier e Vinegar (2001) e Baker e Lachance (2003), a técnica de dessorção térmica *in situ* tem mostrado eficiência na remediação de áreas contaminadas por uma grande variedade de contaminantes voláteis e semi-voláteis, como: hidrocarbonetos (benzeno, tolueno, xileno e diversos derivados da gasolina), inseticidas clorados, hidrocarbonetos com elevado ponto de ebulição (diesel, óleos de lubrificação e de alcatrão), hidrocarbonetos clorados (PCB-1248, PCB-1260), dibenzo-dioxinas (TCDD e OCDD), dibenzo-furanos (TCDF), além de contaminantes recalcitrantes. Com exceção do mercúrio metálico, substância volátil, a DTIS não é aplicável a contaminantes inorgânicos.

A Tabela 1 apresenta alguns projetos desenvolvidos por empresas utilizando a dessorção térmica, com diferentes técnicas de aquecimento.

Tabela 1 - Projetos desenvolvidos por empresas que utilizaram dessorção térmica

Fonte: USEPA (2004); Vinegar et al. (1997); Deepgreen (2010); Stegemeier e Vinegar (2001)

Localização	Empresa	Técnica de aquecimento	Contaminação
Fort Worth, TX	*	Resistência elétrica, temperatura média do subsolo até 100°C	TCE (eficiência de remoção de 90%)
Waukegan, IL	Current Environmental Solutions	Resistência elétrica, temperatura média do solo foi de 34°C, cerca de 100 eletrodos instalados	Solventes clorados (Eficiência de remoção de cerca de 98%)
Charleston, SC	monitorada pela USEPA	Resistência elétrica	Solventes clorados
Skokie, IL	Current Environmental Solutions	Resistência elétrica (107 eletrodos, 37 SVE, temperatura de 100°C, 1250kW)	TCE/DCE (Eficiência de remoção de cerca de 97%)
Bruxelas (Bélgica)	DeepGreen	Injeção de ar quente	Vazamento de tanque combustível (Eficiência de remoção de cerca de 98%)
Bruxelas (Bélgica)	DeepGreen	Injeção de ar quente	Vazamento de tanque combustível (Eficiência de remoção de cerca de 97,8%)
Bruxelas (Bélgica)	DeepGreen	Injeção de ar quente	Vazamento de tanque combustível (Eficiência de remoção de cerca de 96,9%)
Nova York	*	Condutores, 5 Cobertores térmicos (0,2 m x 0,5 m) em solo arenoso	PCB 1248/1254 (Eficiência de remoção de 99,9%)
Missouri	TerraTherm Serviços ambientais	Condutores, 2 Cobertores térmicos(0,2 m x 0,5 m) em solo argiloso	PCB 1260 (Eficiência de remoção de 99,8%)
Missouri	*	Condutores, 12 poços de aquecimento/extração em solo argiloso	PCB 1260 (Eficiência de remoção de 99,999%)
Califórnia	*	Condutores, 12 poços de aquecimento/extração em solo silto argiloso	PCB 1260/1254(Eficiência de remoção de 99,99%)
Indiana	Shell Technology	Condutores, 15 poços de aquecimento/extração em solo argiloso (603,82 m ² , 1,67 m de profundidade)	1,1 DCE (Eficiência de remoção de 91,8%)
Indiana (55,74 m ²)	Shell Technology	Condutores, 130 poços de aquecimento/extração em solo argiloso (55,74 m ²), operando entre 1- 1,5 kW, o solo aqueceu de 37,7 - 126,6°C	PCE/TCE (Eficiência de remoção de 99,9%/99,9%)
Oregon	Shell Technology Ventures Inc	Condutores, 761 poços de aquecimento/extração em solo areno silto argiloso, 3.035 m ² , durante 110 dias	Gasolina com Benzeno/Diesel
Califórnia	*	Condutores, 53 poços de aquecimento/extração em solo arenoso	PCB 1254 (Eficiência de remoção de 99,99%)

* Não foi divulgada

A Tabela 2 mostra que muitos projetos utilizaram a condução térmica como técnica de aquecimento em projetos de dessorção térmica. A literatura tem mostrado que a técnica de dessorção térmica tem sido aplicada predominantemente para uma faixa de temperatura de 80 a 100°C. Dentro dessa faixa de temperatura, o aquecimento por resistência elétrica (aplicação de corrente elétrica através do solo por eletrodos instalados no subsolo) tem sido a técnica mais utilizada, como pode ser constatado na Tabela 2.

Tabela 2 - Tipos de fonte de aquecimento e faixas de temperaturas aplicadas

Fonte: Adaptado de Kingston et al. (2010)

Tecnologia de dessorção térmica	Número de aplicações por faixa de temperatura		
	< 80°C	80°C - 110°C	> 110°C
Injeção de ar quente	7	13	1
Resistência elétrica	9	37	0
Condução	0	11*	12*
Outros (incluindo combinação de elementos aquecedores)	2	2	1

* Em um mesmo local foram aplicadas duas faixas de temperatura: temperaturas de 80-110°C foram aplicadas na zona saturada e maiores que 110°C na zona vadosa.

A Tabela 3 apresenta a efetividade esperada para grupos de contaminantes em solo, resíduos e sedimentos de acordo com a USEPA.

Tabela 3 - Efetividade da dessorção térmica para grupos de contaminantes para solo, resíduo e sedimento

Fonte: adaptado de USEPA (1994)

Grupo do Contaminante	Efetividade			
	Solo	Resíduo	Sedimento	
Orgânicos	Halogenados voláteis	1	2	2
	Halogenados semivoláteis	1	1	2
	Não halogenados voláteis	1	2	2
	Não halogenados semivoláteis	1	2	2
	PCBs	1	2	1
	Pesticidas	1	2	2
	Dioxinas / furanos	1	2	2
	Cianetos orgânicos	2	2	2
Corrosivos orgânicos	3	3	3	

(continua)

Grupo do Contaminante		Efetividade		
		Solo	Resíduo	Sedimento
Inorgânicos	Metais voláteis	1	2	2
	Metais não voláteis	3	3	3
	Amianto	3	3	3
	Materiais radioativos	3	3	3
	Corrosivos inorgânicos	3	3	3
	Cianetos inorgânicos	3	3	3
Reativos	Oxidantes	3	3	3
	Redutores	3	3	3

1 – Efetividade demonstrada: remoção bem sucedida do contaminante em alguma escala

2 – Potencialmente efetiva: é consenso, entre os experts no assunto, que a tecnologia será efetiva

3 – Efetividade não esperada: é consenso, entre os experts no assunto, que a tecnologia não será efetiva

A Tabela 4 mostra um resumo de alguns estudos realizados por Stegemeier e Vinegar (2001) e IPT (2013) com amostras de solos contaminados e com pesticida. Algumas amostras foram retiradas de áreas antes e após a remediação. Os resultados indicam que os contaminantes são removidos do solo a temperaturas consideravelmente abaixo das suas temperaturas de vaporização.

Tabela 4 - Testes de bancada e projetos de campo de dessorção térmica

Fonte: adaptado de Stegemeier e Vinegar (2001); IPT (2013)

Contaminante	Condição	Concentração inicial (mg/kg)	Concentração final (mg/kg)	Matriz
Octaclorodibenzo-p-dioxina (OCDD)	Não disponível	0,0069	0,000014	Argila Siltosa
Clordano	1 dia, 200°C	0,041	< 0,000033	Silto Arenosa
4,4'-diclorodifeniltricloroetano (4,4' -DDT)	1 dia, 200°C	3,5	< 0,000033	Silto Arenosa
Lindano	1 dia, 200°C	0,476	< 0,000066	Silto Arenosa
4,4'-diclorodifenildicloroetileno 4,4' -DDE	1 dia, 200°C	0,75	< 0,000033	Silto Arenosa
4,4'-diclorodifenildicloroetano 4,4' -DDD	1 dia, 200°C	0,51	< 0,000033	Silto Arenosa
PCB 1260	⁽¹⁾ Campo~500°C	20.000	< 0,300	Argilosa
PCB 1248	⁽¹⁾ Campo~200°C	5.200	< 0,950	Areia
1,1-dicloroetileno (1,1-DCE)	⁽¹⁾ Campo~250°C	0,65	< 0,00053	Argilosa

(continua)

Contaminante	Condição	Concentração inicial (mg/kg)	Concentração final (mg/kg)	Matriz
Tricloroetileno (TCE)	⁽¹⁾ Campo ~ 250°C	79	< 0,005	Argilosa
Percloroetileno (PCE)	⁽¹⁾ Campo ~ 250°C	3.500	< 0,005	Argilosa
Diesel	⁽¹⁾ Campo ~ 100°C	9.300	< 100	Silte
Hexaclorociclohexano (HCH) técnico ⁽²⁾	1 hora, 130°C	71.000	< 370	Amostra de pesticida
HCH ⁽³⁾	1 hora, 200°C	96,4	< 8,45	Areia argilo-siltosa c/ pedregulhos
HCH ⁽⁴⁾	20 dias ~ 170°C	297,25	< ⁽⁵⁾ ND	Areia argilo-siltosa c/ pedregulhos

1 – Amostras coletadas em campo antes e após remediação.

2 – Amostras de HCH técnico (somatória dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH).

3 – Amostras de solo contaminado com a somatória dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH.

4 – Amostras de solo contaminado com a somatória dos isômeros α -, β -, γ - e δ -HCH, ensaio realizado em modelo físico.

5 – ND – Não Detectado. O limite de detecção e quantificação foram iguais a 0,00006 mg/kg e 0,00018 mg/kg na análise química, respectivamente.

A dessorção térmica *in situ* pode ser interessante em áreas com as seguintes características:

- para grandes massas de solo com concentrações elevadas de contaminantes;
- situações em que o tempo disponível para a remediação é curto;
- áreas em que a contaminação já atingiu profundidades maiores que 3 m (poços de aquecimento podem facilmente ser estendidos sem grandes custos adicionais);
- locais onde a escavação é impraticável ou cara.

Áreas contendo peças de artilharia ou artefatos explosivos enterrados não devem ser submetidas a essa técnica (USACE, 2009). Quando houver presença de instalações subterrâneas, deve-se estudar a aplicabilidade da técnica caso a caso.

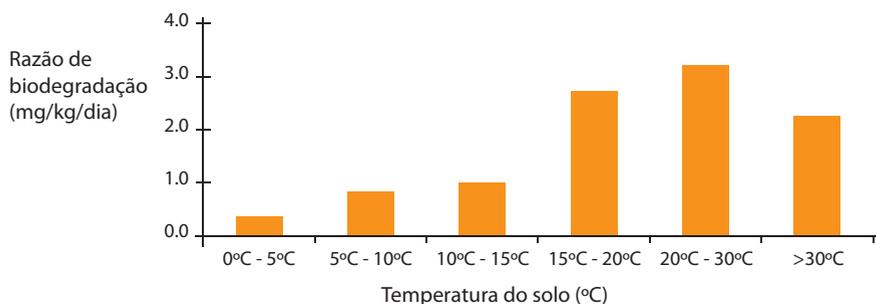
O aquecimento dielétrico usando a energia de radiofrequência (RF) é uma opção para aquecer grandes volumes de solo contaminado e outros materiais, de modo a apoiar várias tecnologias de remediação, como biorremediação e extração de vapores do solo (HOLZER et al., 2009).

Dettmer (2002 apud VIANA, 2006) realizou um trabalho por 11 meses, no Alasca, EUA, de remediação de uma área contaminada por gasolina e diesel

utilizando duas técnicas: extração de vapor do solo e *air sparging*, ambas auxiliadas por um aquecimento com radiofrequência. Verificou-se que a biodegradação aumentou devido à utilização conjunta das técnicas e ao aumento da temperatura, que variou de 0 a 30°C.

Figura 1- Aceleração da biodegradação dos contaminantes orgânicos com um aumento da temperatura por um aquecedor de radiofrequência

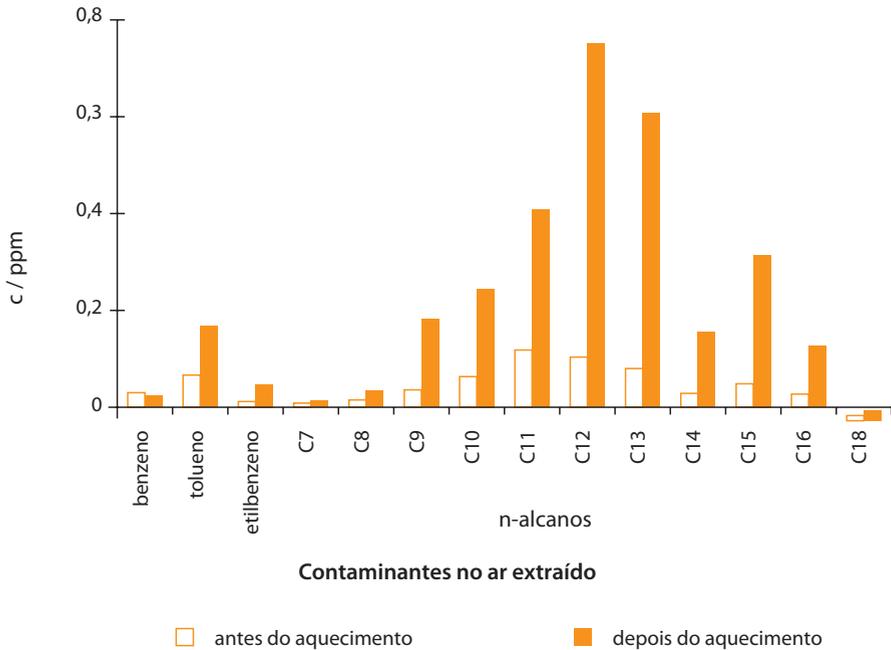
Fonte: Dettmer (2002 apud VIANA, 2006)



No programa SAFIRA II, do *Helmholtz Centre for Environmental Research - UFZ*, Roland et al. (2007) realizaram testes de remediação com radiofrequência, RF, em conjunto com SVE (*Soil Vapor Extraction*), em aquíferos contaminados com altas concentrações de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), até 4000 mg/kg, em profundidades de 4 a 10 m. O aquecimento com RF foi aplicado durante vários meses para aquecer um volume de solo de cerca de 300 m³ e os contaminantes foram extraídos eficientemente com um sistema de SVE. A Figura 2 mostra o aumento da concentração dos contaminantes no ar extraído pelo SVE.

Figura 2 - Efeito do aquecimento com RF na concentração de contaminantes voláteis no ar/vapor extraído do solo

Fonte: Adaptado de Roland et al. (2007)



O aquecimento com RF é eficaz para alguns contaminantes: compostos orgânicos voláteis (COV), óleos e graxas, bifenilas policloradas (PCB's) e outros. Em princípio, apesar de temperaturas acima de 100°C serem exequíveis, para a maioria dos casos a temperatura máxima é limitada a 100°C devido a restrições econômicas.

Nas experiências de ensaio realizadas por Roland et al. (2007) o bom desempenho da aplicação da RF com hastes para aquecimento seletivo de pequenos volumes de solo (*hotspots*) foi claramente demonstrado. Aplicação por meio de perfuração horizontal é especialmente promissora para remediação sob edifícios.

De acordo com Duarte (2004), a revegetação da área tratada na qual foi utilizado processo de dessorção térmica é efetiva, mesmo que não seja empregado nenhum tipo de fertilização ou outro tipo de intervenção. O solo, após aplicação de baixas temperaturas e pressões, pode se tornar propício para ser

tratado com biorremediação. Em elevadas temperaturas, alguns microrganismos sobrevivem e contaminantes recalcitrantes podem ser tratados, posteriormente, por atenuação natural.

Ainda, segundo Duarte (2004), outra característica importante do processo da DTIS é que a permeabilidade ao ar das regiões secas aumenta devido à aplicação de calor, o que permite que essa técnica seja aplicada em argilas e siltes de baixa permeabilidade, em que outros processos de remediação não seriam eficientes.

3. CARACTERÍSTICAS DE DESEMPENHO E PROJETO

Neste item são apresentadas as características de projeto e desempenho de dois sistemas de aquecimento do solo contaminado para DTIS: condução e radiofrequência além de questões relacionadas às características básicas do projeto de sistemas de DTIS, que contemplam: desenvolvimento, configuração, concepção, elaboração e especificações.

3.1. Características de desempenho

Muitas vezes, a literatura não fornece informações suficientes sobre o comportamento de um contaminante ou do solo quando submetidos a um tratamento por dessorção térmica. Há vários relatos de experimentos realizados em condições controladas de laboratório ou em matrizes simples, o que deixa incertezas sobre a eficiência, a segurança e os custos do projeto em contaminantes que não foram abordados na literatura.

Nesses casos, antes de ser tomada a decisão de aplicar a remediação por DTIS, é aconselhável recorrer a métodos experimentais como ensaios de laboratório e modelos físicos.

Em alguns casos, porém, os dados obtidos através de testes de laboratório poderão ser insuficientes para determinar os parâmetros intervenientes com o grau de certeza desejado. Nesses casos, os testes em modelos físicos ou planta piloto permitem verificar a viabilidade da tecnologia proposta (GAMBETTA, 2013).

Esses ensaios possibilitam realizar testes em contaminantes não abordados na literatura, em laboratório com ambientes controlados e equipados com diversos sensores de temperatura e vácuo, analisadores de gases e vapores o que fornece informações para a elaboração e implantação do projeto em escala real.

3.1.1. Ensaio de laboratório: dessorção térmica por condução

Os ensaios de laboratório fornecem resultados da dessorção do contaminante. Um dos principais resultados fornecidos é a taxa de dessorção térmica no tempo, para a temperatura aplicada, que é um dado fundamental para o projeto de remediação em campo.

Esses ensaios fornecem dados da volatilização e degradação do contaminante, além de verificar a possibilidade de geração de outros compostos mais nocivos ao ambiente durante o processo de remediação. Conforme os resultados apresentados na Tabela 4, os dados de volatilização são importantes para o dimensionamento do projeto em campo, uma vez que a remoção dos contaminantes pode ocorrer por aplicação de temperaturas inferiores à de ebulição do contaminante.

Os estudos de cinética de dessorção consistem no levantamento de curvas de concentração do contaminante em função da temperatura e do tempo de aquecimento. Para isso, amostras de solo contaminado, provenientes da área em estudo, devem ser submetidas ao aquecimento em fornos de aquecimento automático, variando-se o tempo para diferentes temperaturas até a dessorção ou degradação total ou a estabilização da concentração do contaminante.

Para restringir o número de ensaios, é aconselhável fazer o levantamento de curvas em temperaturas próximas ao ponto de ebulição do contaminante em estudo. Temperaturas inferiores a essa, para maiores intervalos de tempo de aplicação, devem também ser investigadas, a fim de se determinar a conjunção ideal de temperatura em função do tempo para cada situação, ou seja, tipo de solo e tipo de contaminação presente.

3.1.2. Ensaio de laboratório: dessorção térmica por radiofrequência

Os ensaios de bancada podem ser feitos para avaliar a dessorção térmica do contaminante submetido ao aquecimento por radiofrequência, uma vez que este utiliza propriedades térmicas diferentes da condução direta de calor no solo (ver item 3.2.2). Os dados de dessorção térmica referem-se às taxas de concentração do contaminante em função da temperatura e do tempo.

O experimento de bancada com RF utiliza: gerador de radiofrequência, rede de correspondência de energia, um arranjo de eletrodos em um reator, tiras de metal, sensores de temperatura e sistema de blindagem eletromagnética. Um *software* especialmente projetado grava os dados integrados do sensor de tem-

peratura, do gerador e da rede de correspondência, para um acompanhamento on-line de todo o sistema por um operador.

Amostras de interesse são inseridas no reator e submetidas ao aquecimento por radiofrequência. A potência ideal para o aquecimento é encontrada por meio de testes realizados anteriormente, mudando-se a configuração da rede de correspondência (como comprimento da bobina ou com a inserção de capacitores) até encontrar a potência ideal. Essa potência varia de acordo com a temperatura desejada e impedância da amostra submetida ao aquecimento. Nestes testes de potência, pode haver ainda a necessidade de mudança no arranjo de eletrodos dentro do reator e das tiras de metal que ligam os eletrodos do reator com a rede de correspondência e a blindagem eletromagnética.

Os dados de temperatura, potência e cargas (gravadas pelo *software*) e de concentração do contaminante após análises químicas geradas no final do aquecimento mostrarão o desempenho da técnica de RF para a amostra estudada.

3.1.2.1. Emissões e tratamento

O aquecimento de amostras contaminadas deve ser realizado em laboratório especializado dotado de equipamentos que evitem a emissão de contaminantes para a atmosfera. Como exemplo, podem-se citar alguns contaminantes organoclorados que quando aquecidos decompõem-se formando ácido clorídrico e moléculas menos cloradas.

As emissões gasosas do aquecimento de contaminantes podem ser identificadas através de ensaios de bancada em reatores semifechados. O reator deve ser provido de um sensor de temperatura interno para o controle de temperatura e também de um controle do fluxo gasoso, para fornecer o arraste dos gases e vapores.

O reator deve possuir aberturas que permitam retirar gases e vapores sem interrupção de aquecimento. A coleta dos gases e vapores emitidos pode ser realizada por meio da condensação dos mesmos através do gás de arraste ou por meio do armazenamento desses gases e vapores em sacolas (*bags*) para, posteriormente, serem analisados quantitativa e qualitativamente. O gás de arraste usual é o ar sintético, por simular a condição mais próxima da extração de gases e vapores em áreas contaminadas.

Quando são utilizadas amostras de solos contaminados é necessário atentar para as emissões de substâncias químicas perigosas para a atmosfera. Nestes casos, pode ser acoplado um sistema de extração e tratamento dos gases no reator.

3.1.3. Ensaios em modelo físico

Os modelos físicos são utilizados para simulação, em escala de laboratório, do funcionamento do sistema em escala real em diversos ramos da engenharia. Os estudos realizados na modelagem física, em escala reduzida ou aumentada, permitem avaliar diversos fenômenos físicos, químicos e biológicos que complementam os cálculos de modelos matemáticos e ensaios de laboratório fornecendo elementos mais consistentes para as estimativas de custos durante o projeto de dessorção térmica *in situ* (GARCIA, 2009).

Outro aspecto, não menos importante, relacionado ao modelo físico, é que durante a sua construção é possível prever o tempo e as dificuldades para a aquisição de materiais e implementação do projeto de DTIS.

3.1.3.1. Preparação do modelo físico para sistemas de DTIS por condução

O modelo físico dos sistemas de DTIS por condução pode ser construído em reatores com arranjos de poços de aquecimento e de extração. A configuração ideal do arranjo dos poços pode ser verificada no item 4.2.1 e deve ser respeitada nos ensaios de modelo físico.

Para a construção do reator, diversos fatores devem ser levados em consideração, tais como: profundidade da área estudada, tamanho do local em que será construído, material de que será construído o reator, volume de amostra que poderá ser utilizada, dentre outros.

Como, geralmente, as amostras são deformadas, pois foram retiradas por meio de escavação, as condições da estrutura *in situ* do solo são alteradas. Pode-se optar por compactar a amostra dentro do reator do modelo físico, tentando reproduzir a densidade original. Devido a isso, o reator deve ser resistente às tensões de compactação que serão impostas à amostra. Certos parâmetros importantes podem ser alterados nesse processo, como condutividade e difusividade térmicas e permeabilidade ao ar que são, em certos casos, fortemente dependentes da estrutura original do solo. Nesses casos, o ideal seria trabalhar com amostras indeformadas.

O aquecimento é realizado por ponteiras especialmente projetadas, com dimensões adequadas ao modelo físico, ou com as mesmas dimensões da que será utilizada no caso real. Essas ponteiras devem ser compostas de resistência elétrica de alta capacidade e sensor de temperatura, podendo ser construídas com estrutura tal que permita a sua cravação direta no solo. Do contrário, deverão ser introduzidas no subsolo por meio de pré-furos com a menor folga possível.

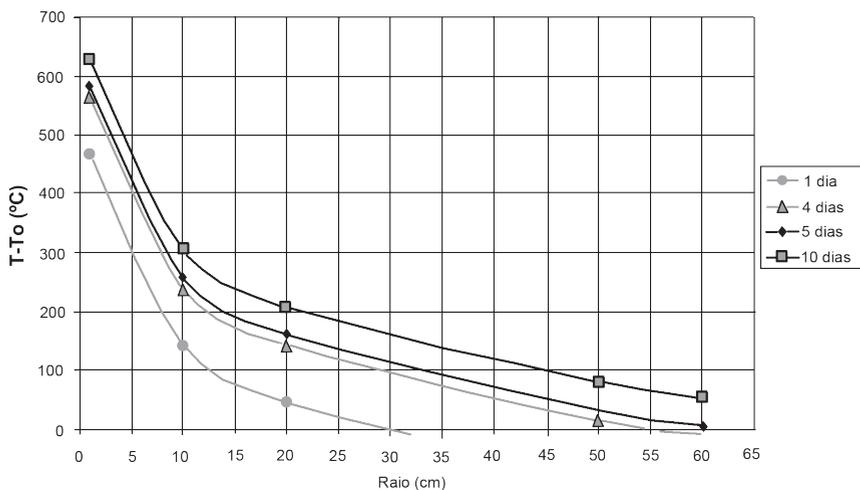
As ponteiras de aquecimento normalmente se estendem 0,6 m acima e abaixo da região contaminada, no caso real, de maneira a aplicarem a temperatura requerida a toda a região a ser tratada. Para compensar perdas de calor nas extremidades inferior e superior, esses comprimentos adicionais de poços devem ser projetados para liberar cerca de 30% mais energia por comprimento que o restante do poço (STEGEMEIER; VINEGAR, 2001).

Termopares podem ser colocados no interior das ponteiras de aquecimento e do solo, a distâncias diferentes da ponteira, para controlar a temperatura e monitorar o desempenho das unidades de aquecimento, permitindo que se injete a energia elétrica necessária até que a unidade aquecedora atinja a temperatura de funcionamento desejada (STEGEMEIER; VINEGAR, 2001).

A temperatura aplicada não é uniforme em toda a área aquecida (ver item 3.2.1). Deve-se determinar a área de influência da aplicação de calor para atingir a temperatura desejada na área aquecida. Uma das formas é a verificação *on-line* da aplicação de calor no modelo físico, através dos registros de temperatura gravados por *softwares* específicos. A Figura 3 mostra um exemplo da variação da temperatura em relação à distância da ponteira de aquecimento. É possível observar as curvas experimentais, de decréscimo da temperatura à medida que o ponto de instalação do termopar se encontra mais afastado da ponteira de aquecimento. A forma geral dessas curvas pode ser prevista, estimando-se ou medindo-se os parâmetros de condução de calor no solo, porém as curvas reais são fortemente dependentes dos parâmetros médios atuais do solo e das condições de teor de umidade, variável à medida que a temperatura se eleva.

Figura 3 - Temperatura em função do tempo e da distância do ponto considerado à ponteira de aquecimento

Fonte: Elaborado pelos autores



Como pode ser observado na Figura 3, o decréscimo de temperatura em função da distância da ponteira de aquecimento geralmente é grande. Isso se deve à resistividade térmica do solo, que é influenciada por fatores como: composição mineralógica, peso específico seco, distribuição granulométrica e quantidade de água (DUARTE, 2004).

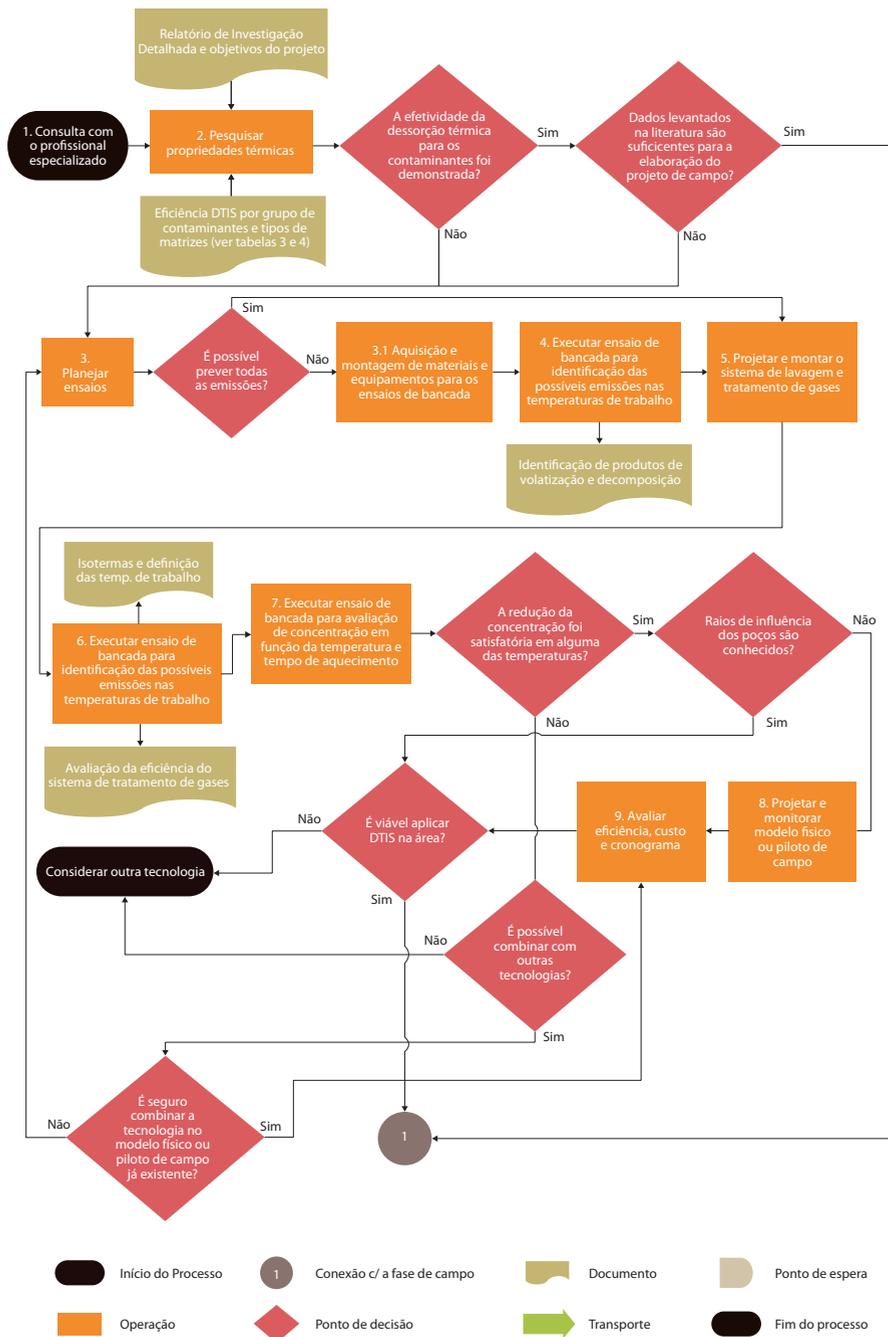
A extração de vapores pode ter grande influência na transmissão de calor no solo uma vez que pode ocorrer a inserção de ar frio pela superfície durante a extração, já que a superfície da área aquecida no modelo físico pode não ser totalmente impermeabilizada. A impermeabilização da área aquecida, com mantas de silicone, por exemplo, pode ser feita para evitar que gases ou vapores nocivos ao ambiente sejam emitidos para a atmosfera, assim como a utilização de isolantes térmicos na superfície do modelo, como mantas de lã de rocha, para evitar que ocorra perda de calor para o ambiente, o que diminui a eficiência do aquecimento.

O fluxo de gases e vapores extraídos pelas ponteiras de extração deve ser direcionado a um sistema de tratamento, que pode ser constituído de filtros para adsorção utilizando, por exemplo, carvão ativo e lavadores de gases, dependendo do tipo de contaminante.

O fluxograma apresentado na Figura 4 resume os principais aspectos a serem considerados nos estudos em escala reduzida.

Figura 4 - Fluxograma de tomada de decisão para escala reduzida

Fonte: Elaborado pelos autores



3.2. Características de projeto

Nesse item são abordadas características do projeto dos sistemas de DTIS por condução e por radiofrequência que incluem: desenvolvimento, configuração, concepção, elaboração e especificações básicas dos sistemas de DTIS.

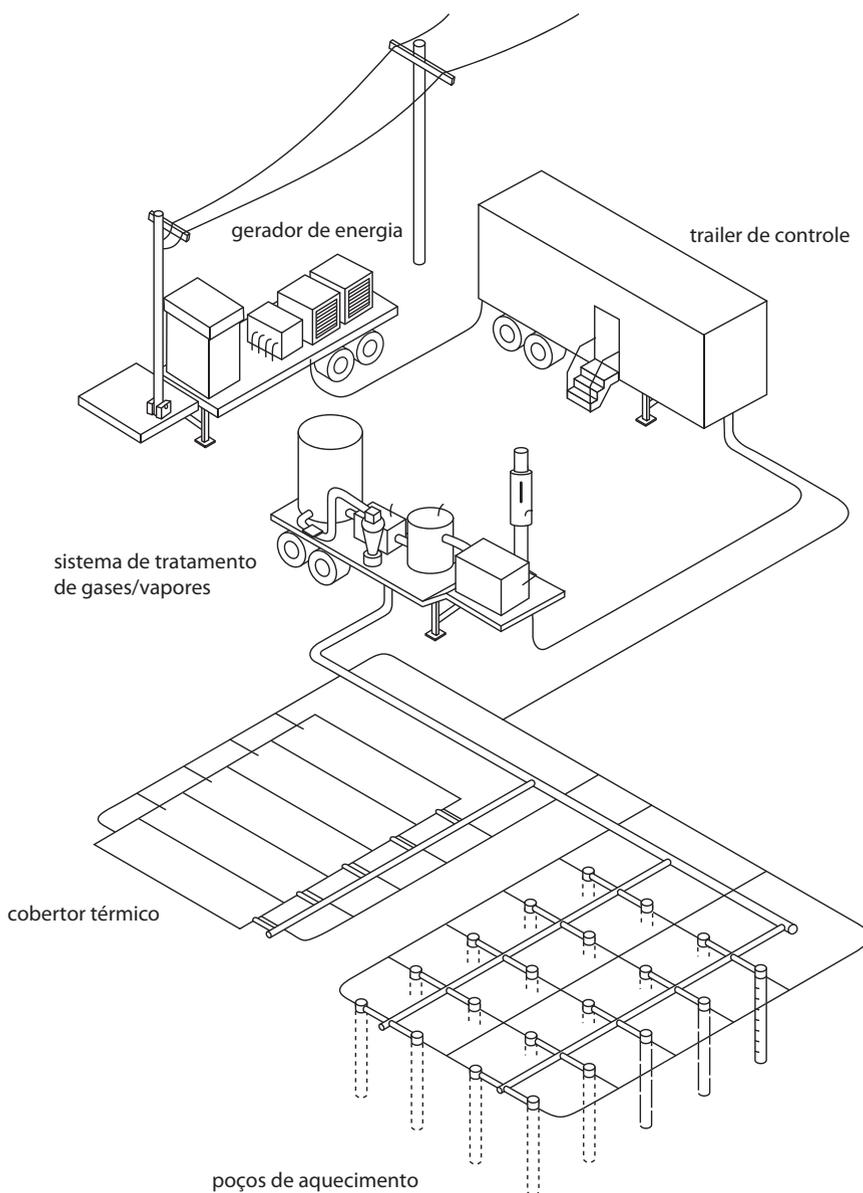
3.2.1. Sistemas de dessorção térmica por condução

O aquecimento por condução térmica envolve simultaneamente a aplicação de calor e vácuo no subsolo com um arranjo de poços de aquecimento/vácuo, em caso de contaminação profunda ou, com cobertores de aquecimento da superfície do solo e isolamento por vácuo, em caso de contaminação pouco profunda. Os poços de aquecimento são mais comumente construídos verticalmente, mas podem ser inclinados ou mesmo horizontais, por meio da técnica de perfuração horizontal direcionada, para a remediação sob edifícios, fundações, estradas ou outras áreas inacessíveis pela superfície.

A Figura 5 mostra as duas formas de disposição das fontes de aquecimento por condução: cobertores superficiais e poços profundos.

Figura 5 - Sistemas para dessorção térmica in situ: cobertores térmicos e poços de aquecimento

Fonte: adaptado de Stegemeier e Vinegar (2001)



O arranjo tipo cobertor é aplicável para contaminações superficiais (até cerca de 1,0 m de profundidade). Embora haja relatos de casos bem sucedidos de tratamento térmico de até 3,0 m de profundidade com cobertores térmicos, via de regra esse tipo de arranjo é ineficaz para essa profundidade (VIANA, 2006; STEGEMEIER; VINEGAR, 2001).

Em ambas as configurações apresentadas na Figura 5, o calor se origina de um elemento aquecedor e é transferido para o subsolo, principalmente através do mecanismo de condução térmica, mas também por radiação, que domina perto das fontes de calor. Há também uma contribuição do mecanismo de transferência de calor por convecção, que ocorre durante a formação de vapor (VINEGAR, 1998). Para temperaturas das ponteiras de aquecimento entre 760 a 870°C, os poços podem injetar inicialmente certa potência por unidade de comprimento, diminuindo essa quantidade ao longo de um período de algumas semanas (STEGEMEIER; VINEGAR, 2001).

Inicialmente, a entrada de alimentação de energia na ponteira de aquecimento é mantida constante até que a temperatura de aquecimento atinja o seu máximo, geralmente em menos de um dia. Depois disso, a temperatura de aquecimento é mantida constante, diminuindo a energia para os aquecedores.

Devido à possibilidade de se atingir temperaturas acima de 500°C no solo, a técnica permite que uma quantidade significativa (relatos de até 99%) de contaminantes orgânicos se oxide ou sofra pirólise, respectivamente, na presença ou ausência de oxigênio. Por isso, esta tecnologia é considerada também como método de destruição *in situ* (BAKER; KUHLMAN, 2002).

As características físico-químicas do contaminante, de que depende a temperatura necessária de tratamento, a temperatura das ponteiras de aquecimento e as propriedades térmicas dos solos definem a área de influência dos poços, que por sua vez define o espaçamento entre eles. Basicamente, o espaçamento entre poços de aquecimento não deve ser maior que o dobro da área de influência de cada poço. O espaçamento entre os poços de extração de vapor segue o mesmo princípio, sendo independente do espaçamento entre as ponteiras de aquecimento, pois tem objetivos diferentes, além de dependerem de outras propriedades dos solos, fundamentalmente permeabilidade ao ar e pressão de sucção empregada.

Essas grandezas somadas à temperatura de volatilização do contaminante definirão a área de influência dos poços e, portanto, o número de poços necessários para cobrir a área que se deseja tratar. O entendimento da propagação de calor no meio é de grande importância para o levantamento de custos.

Uma estimativa preliminar do raio de influência dos poços de aquecimento pode ser feita através da expressão (JAKSON; TAYLOR 1986):

$$(T - T_0) = \frac{q}{4\pi K} \left[-\gamma - \ln \left(\frac{R^2}{4kt} \right) \right] \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

- q: taxa de calor fornecido pela ponteira de aquecimento ao solo no entorno (quantidade de calor fornecido por unidade de tempo) [W] ou [J s⁻¹];
- K: condutividade térmica [W m⁻¹ K⁻¹, em que: K é a unidade de temperatura em Kelvin];
- k: difusividade térmica [m² s⁻¹]
- $\gamma = 0,5772$ (constante de Euler, adimensional)
- t: tempo [s]
- T⁰: temperatura no tempo t=0 [Kelvin]
- T: temperatura no tempo t [Kelvin]
- R: distância radial da fonte de calor (fio aquecido) [m]

Os parâmetros condutividade térmica, K, e difusividade térmica, k, dependem de uma série de fatores, tais como a natureza (mineralógica) dos sólidos, dos líquidos (íons e sais presentes na água, outros líquidos dissolvidos, etc.) e dos gases constituintes do solo, bem como do estado em que se encontra o solo, ou seja, sua densidade e teor de umidade, por exemplo.

Os valores de K e k para cada caso podem ser estimados a partir de parâmetros de literatura, ou determinados experimentalmente em ensaios de laboratório ou campo. Com os valores de K e k, pode-se empregar a Equação 1 para gerar curvas de variação da temperatura com o tempo e com a distância à ponteira de aquecimento, similares às experimentais mostradas na Figura 3.

A área de influência assim estimada deve ser confirmada por ensaios pilotos no campo ou em modelos físicos, para finalizar o projeto do sistema.

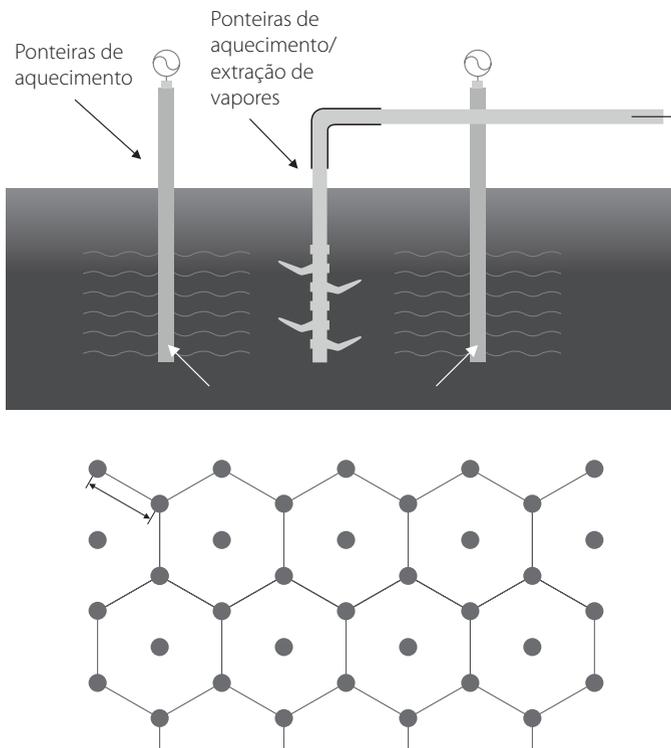
Em altas temperaturas, os solos podem encolher e trincar, tornando a massa em média mais permeável, aumentando o transporte de contaminante, podendo, no entanto, tornar menos eficaz o sistema de extração de vapor, pois o fluxo pode passar a ser feito predominantemente pelas trincas. A eliminação de umidade devido ao calor diminui a condutividade térmica do solo. Portanto, uma vez que os solos são secos, gradientes de temperatura mais elevados são

necessários para transferir a energia necessária. Minerais no solo apresentam decréscimo na condutividade térmica com o aumento da temperatura.

De acordo com a USACE (2009), as pontei­ras de aquecimento são mais eficientemente instaladas num padrão triangular em planta. A Figura 6 apresenta uma disposição adequada das pontei­ras de aquecimento no solo.

Figura 6 - Pontei­ras de aquecimento dispostas de forma hexagonal e, no centro, pontei­ras de aquecimento com extração de vapor constituindo um padrão triangular para o aquecimento

Fonte: adaptado de Stegemeier e Vinegar (2001)



Os poços para inserção das pontei­ras de aquecimento podem ser providos de um espaço anular interno e selados externamente, à superfície, de forma a injetarem calor, e poderem ser utilizados também para extrair vapor por sucção, se necessário. Esse procedimento, entretanto, por um lado diminui a eficiência das pontei­ras de aquecimento/extração em relação às pontei­ras exclusivamente

de aquecimento, mas por outro, submetem o vapor efluente às maiores temperaturas que ocorrem na imediata vizinhança das ponteiras de aquecimento. Dependendo da permeabilidade ao ar do solo nessa região, o tempo de permanência do vapor efluente pode ser de algumas horas, o suficiente para eliminar boa parte das substâncias poluentes, que do contrário teriam que ser tratadas em superfície.

O sistema de extração de vapor de solo conhecido como SVE pode ser utilizado em conjunto com a técnica de DTIS. Um sistema de tratamento de gases/vapores deve ser acoplado ao SVE para evitar emissões perigosas para a atmosfera.

Se o contaminante possuir temperatura de vaporização superior a 100°C e a recarga de águas subterrâneas na região de tratamento do subsolo for grande, o fluxo de água deverá ser controlado por meio de rebaixamento temporário do nível de água, ou não se conseguirá aumentar a temperatura do solo. Portanto, se houver fluxo substancial de água subterrânea, será necessário quantificá-lo (STEGEMEIER; VINEGAR, 2001). Como a permeabilidade horizontal é quase sempre superior à permeabilidade vertical, o fluxo pelas laterais pode ser mais problemático. Fluxo vertical de cima para baixo pode ser prevenido com a colocação adequada da manta impermeável de cobertura da área, em caso de infiltração por água de chuva. Frequentemente, problemas com a água do subsolo são sazonais, devendo, nesses casos, programar a execução do projeto de forma a evitar a estação chuvosa.

Altas densidades e altos teores de argila favorecem a condutividade térmica do solo proporcionando maiores áreas de influência, ao mesmo tempo em que diminuem a permeabilidade ao ar dificultando a atuação do SVE. A vazão do sistema de extração de vapor também interfere na área de influência.

Um sistema de dessorção térmica *in situ* por condução consiste basicamente dos seguintes componentes:

- aplicadores (elementos aquecedores): ponteiras e cobertores térmicos;
- sistema de distribuição de energia elétrica;
- sensores de temperatura;
- sistema de tratamento de gases/vapores;
- sistema de controle da temperatura;
- sistema de extração de gases/vapores;
- isolantes térmicos;
- impermeabilizantes;
- gerador de energia.

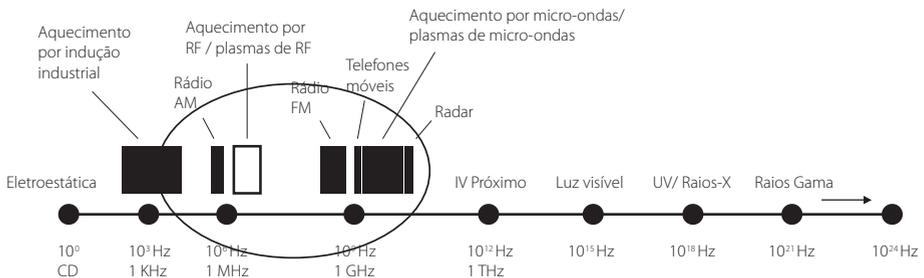
3.2.2. Sistemas de dessorção térmica com radiofrequência (RF)

O sistema de DTIS por radiofrequência (RF) utiliza energia eletromagnética para aquecer o solo ou a água subterrânea. Esse tipo de aquecimento é empregado em reservatório de petróleo, em que a energia fornecida, aquece especialmente a água que, por transferência de calor, transmite energia térmica ao óleo, reduzindo sua viscosidade (OLIVEIRA, 2009).

A Figura 7 apresenta o espectro eletromagnético e seu uso em várias frequências, com destaque para a radiofrequência. Radiofrequência usa frequências mais baixas de radiação (maior comprimento de onda) que micro-ondas, o que permite penetrar mais profundamente no objeto aquecido e é geralmente usada para materiais espessos.

Figura 7 - O espectro eletromagnético e seu uso em várias frequências, com destaque para a radiofrequência

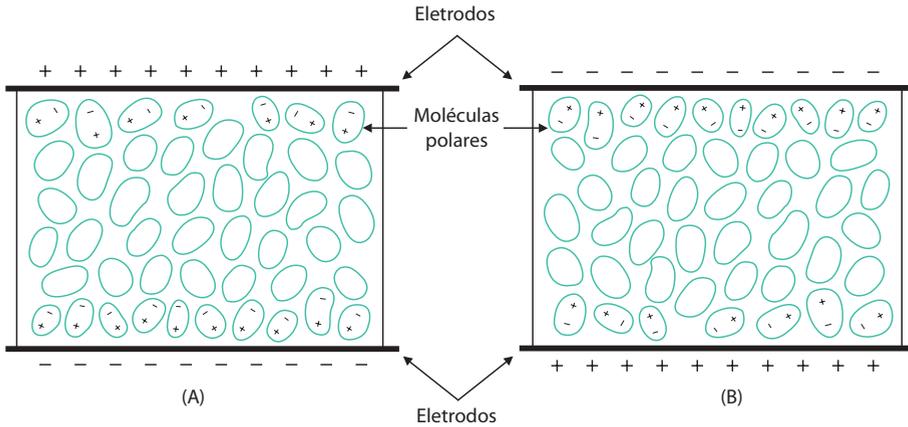
Fonte: adaptado Mehdizadeh (2010)



O aquecimento eletromagnético, dependendo da frequência utilizada, pode ocorrer de três formas: o aquecimento condutivo, indutivo e dielétrico (OLIVEIRA, 2009). O aquecimento dielétrico usando ondas de rádio (frequências entre 1 e 100 MHz) (ROLAND et al., 2008) prevalece, e os dipolos, formados pelas moléculas polares, como a água, por exemplo, tendem a se alinhar com o campo elétrico aplicado. O movimento de rotação das moléculas dos dipolos é induzido pela oscilação desse campo magnético, com velocidade proporcional à frequência de oscilação do campo de excitação. O aquecimento pode resultar desse movimento molecular (OLIVEIRA, 2009; USEPA, 1995b). A Figura 8 ilustra o comportamento das moléculas polares.

Figura 8 - Moléculas polares em um campo elétrico alinhando em sincronismo com o campo

Fonte: adaptado Chermisinoff (1996)



Aquecimento condutivo pode ocorrer devido à pequena corrente elétrica que pode surgir no meio, devido ao fato do solo não ser um material dielétrico ideal (totalmente isolante de corrente elétrica). Aquecimento indutivo ocorre quando o fluxo de corrente alternada nos eletrodos induz um campo magnético no meio, que por sua vez induz uma corrente secundária (corrente de indução), a qual gera calor no meio. O surgimento dessas pequenas correntes elétricas condutivas e induzidas no solo, que é um meio dielétrico, deve-se à presença de materiais ferromagnéticos (OLIVEIRA, 2009).

A distorção da nuvem de elétrons em torno de moléculas não polares, ou de átomos, através da presença de um campo elétrico externo pode induzir um momento dipolo temporário induzido. Este momento gera atrito no interior do dielétrico e calor em consequência, e a energia é dissipada em forma de calor posteriormente. Neste processo, materiais não metálicos são aquecidos por absorção da radiação eletromagnética de alta frequência. O calor é gerado a partir do objeto a ser aquecido. Este método de aquecimento contrasta com o método mais convencional no qual a transferência de calor depende unicamente dos mecanismos de condução, convecção ou radiação.

Não há transferência de calor no sentido convencional e, de um ponto de vista termodinâmico, o material em si é a fonte de calor. No entanto, quando a energia está sendo fornecida por métodos eletromagnéticos, a energia pode ser também perdida para o ambiente através dos métodos convencionais

de transferência de calor. É assim que uma temperatura de equilíbrio pode ser atingida.

O processo de aquecimento com RF depende:

- do tipo de material a ser aquecido;
- do peso e calor específico do material;
- do nível de aumento de temperatura desejado;
- das propriedades dielétricas do material;
- do teor de umidade inicial e final.

O sistema de aquecimento dielétrico com radiofrequência consiste dos seguintes componentes:

- **gerador:** é a fonte de alimentação que gera energia de alta frequência a partir de uma fonte de energia elétrica para a aplicação. Podem, portanto ser necessários geradores de energia elétrica, caso não se disponha de rede elétrica no local. A radiofrequência utiliza, geralmente, a faixa de 13,56 a 27,12 MHz;
- **rede de correspondência de energia:** gerencia a energia de alta frequência do gerador para o material aquecido e garante que essencialmente toda a fonte de energia de RF chegue ao campo. É uma unidade de harmonização eletromecânica que controla a impedância de entrada no material, por um capacitor ajustável e um sistema de bobinas;
- **aplicadores:** são placas paralelas simples ou arranjos de hastes paralelas em torno do material a ser aquecido.
- **sistemas de controle:** inclui os controles necessários (automático, digital ou manual) para regular o tempo de exposição do processamento e monitorar a temperatura;
- sensores de temperatura;
- instrumentos de medição de força de campo elétrico;
- sistema de extração e tratamento de gases/vapores;
- sistema de blindagem eletromagnética.

A medição da temperatura é muitas vezes um desafio no aquecimento eletromagnético. O tipo mais comum de sonda de temperatura é o termopar,

que é constituído por elementos metálicos. No aquecimento por RF a sonda de metal distorce os campos eletromagnéticos e poderia provocar faíscas ou descargas elétricas. Além disso, os campos poderiam interferir com o sinal do par termoeletrico, e os fios do termopar poderiam agir como uma antena que transmite a interferência de outros instrumentos. Para evitar estes problemas, os métodos alternativos, tais como sensores fabricados de fibra ótica ou métodos de termometria de infravermelho são mais adequados.

3.2.3. Projeto de campo

A primeira etapa para a execução do projeto de campo de dessorção térmica com aquecimento por condução é a cravação das ponteiras de aquecimento.

Para a cravação das ponteiras e dos poços de extração sugere-se a utilização de maquinários do tipo *Direct Push* ou de sondagens rotativas operadas por uma equipe de pelo menos três pessoas. Estima-se que a produtividade seja de oito cravações por dia, no entanto esse número pode variar dependendo das condições locais. Um profissional especializado deverá fazer a instalação elétrica do sistema.

Após a instalação dos poços de aquecimento e de extração, as resistências presentes nas ponteiras de aquecimento devem ser ligadas. Nas primeiras horas, o risco de emissões indesejáveis ou pane de algum dos componentes do sistema costuma ser maior. Por isso, um profissional responsável pelo sistema deve ficar de plantão no local até a estabilização das temperaturas.

Com os dados dos estudos de desempenho da técnica de dessorção térmica discutidos no item 3.1 (ensaios de laboratório ou modelo físico), é possível estimar o tempo necessário para a dessorção térmica do contaminante, até o nível que se deseja. Antes de finalizar o tratamento, amostras do solo em tratamento devem ser analisadas quimicamente para verificar se as metas de remediação definidas foram atingidas.

Em virtude da necessidade da presença de pessoal em campo por um período de tempo considerável, sugere-se a instalação de *containers* tipo escritório com banheiro, chuveiro e ar condicionado próximo à área em tratamento. Esses *containers* poderão abrigar também painéis elétricos, além de conter equipamentos necessários às análises químicas, por exemplo.

Em alguns casos, quando há a necessidade de se proceder ao rebaixamento do nível de água, é recomendável que se extraia todo líquido que puder ser bombeado “a frio” através dos poços de extração. É mais vantajoso, do ponto de vista econômico, retirar água do subsolo por bombeamento prévio do que

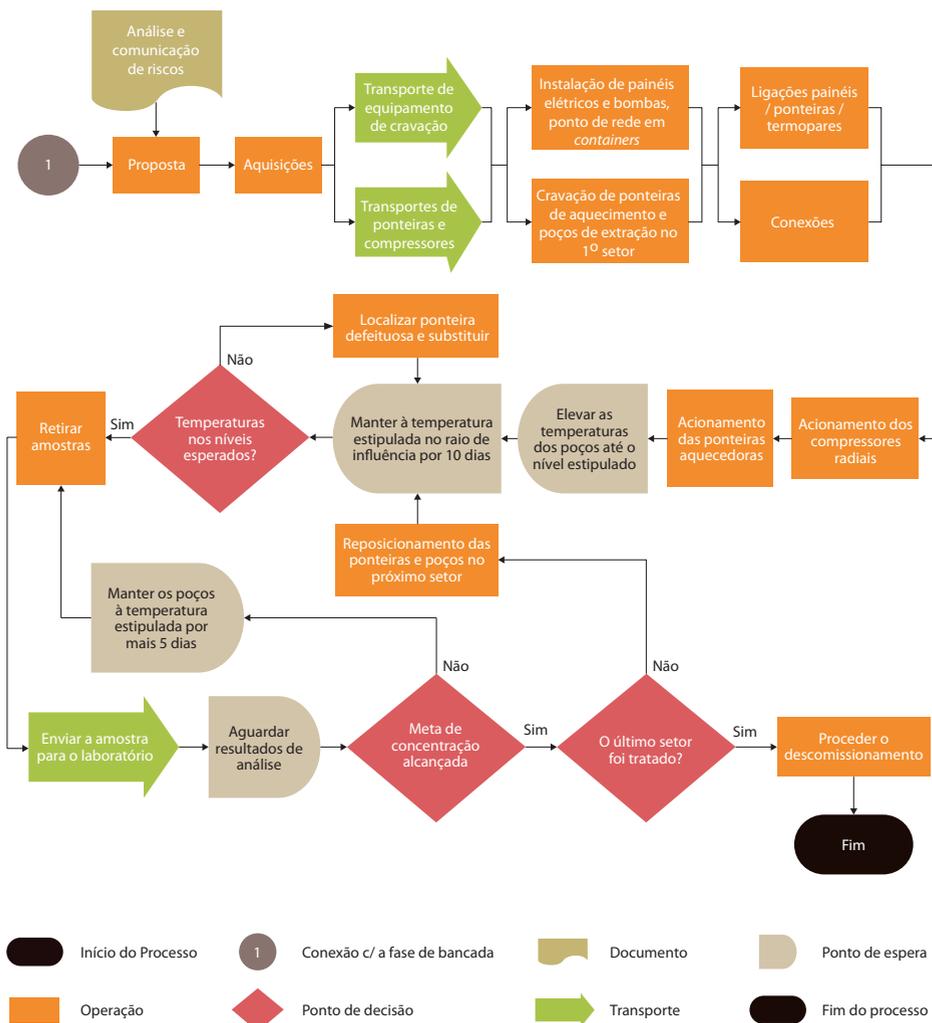
por ebulição e retirar em forma de vapor, devido ao: (1) custo da energia elétrica para evaporar a água, (2) aumento do custo operacional para tratar em superfície maior volume de vapor efluente e (3) aumento do custo operacional resultante do maior período de tempo necessário para atingir a temperatura de projeto em um solo mais úmido.

Por fim, é importante salientar a necessidade de um gerador de energia elétrica no local para garantir que tanto o sistema de aquecimento, quanto o SVE continuem ligados 24 horas em caso de interrupção de fornecimento de energia elétrica por parte da concessionária local. Uma alternativa, para o caso da impossibilidade da obtenção de energia da rede elétrica, é a utilização do gerador funcionando em tempo integral. Neste caso, por segurança, deve-se incluir nos custos a locação de um segundo gerador para o caso de falha ou necessidade de manutenção preventiva do primeiro.

O fluxograma apresentado na Figura 9 resume os principais aspectos a serem considerados nos trabalhos em escala de campo.

Figura 9 - Fluxograma de tomada de decisões para escala de campo

Fonte: Elaborado pelos autores



4. DADOS DE CUSTO

Os custos da remediação com sistemas de DTIS utilizando as aplicações descritas acima dependem do tipo de contaminante, do nível de remoção necessário, e do tamanho da área, que varia muito para cada caso.

Os custos por tonelada de solo são afetados por fatores como: tamanho do projeto, custo de energia elétrica, controle de recarga de água, profundidade de

contaminação e tratamento das emissões. O custo da remediação por dessorção térmica nos casos em que basta aplicar calor será competitivo em relação a outros processos de remediação.

A *TerraTherm*, empresa norte-americana com experiência na aplicação de dessorção térmica, há dez anos estimou o custo de um processo completo de DTIS por condução na faixa de US\$ 50 a US\$ 250 por tonelada de solo. (STEGEMEIER; VINEGAR, 2001).

A EPA disponibilizou em seu site os custos da implantação de uma remediação realizada por dessorção térmica, calculados utilizando um *software* chamado “Engenharia de custos e requisitos para ação de remediação (RACER)”, versão 2006, reproduzidos no Quadro 1.

Quadro 1 - Estimativa de custos da aplicação de tratamento térmico *in situ* utilizando o software RACER

Fonte: FRTR (2010)

(*) 1,0 darcy = 9,9E-13 m²

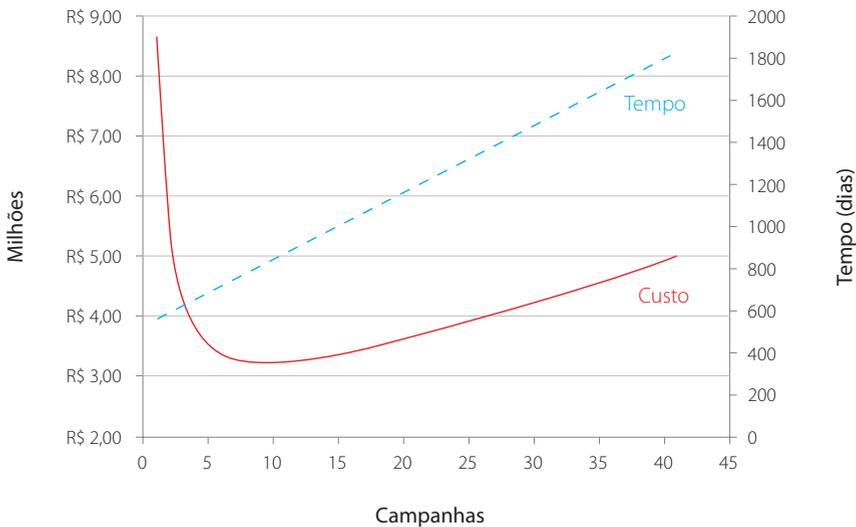
Parâmetros RACER	Área pequena		Área grande	
	Cenário A	Cenário B	Cenário C	Cenário D
	Fácil	Difícil	Fácil	Difícil
Tipo do meio/ resíduo	solo	solo	solo	solo
Contaminante	SVOCs/VOCs	SVOCs/VOCs	SVOCs/VOCs	SVOCs/VOCs
Tipo de solo	Mistura silte/ argila siltosa	Mistura areia e cascalho	Mistura silte/ argila siltosa	Mistura areia e cascalho
Coefficiente de permeabilidade intrínseco (darcies) (*)	0,1	5	0,1	5
Área contaminada (m ²)	465	465	1394	1394
Profundidade da Área Contaminada (m)	4,572	4,572	4,572	4,572
Espessura da área contaminada (m)	9,144	9,144	9,144	9,144
Custo subtotal	\$257.050,00	\$310.305,00	\$441.586,00	\$574.864,00
Custo do projeto (% do total)	10%	10%	10%	11%
Custo do projeto	\$25.705,00	\$31.031,00	\$44.159,00	\$51.738,00
Somatória dos custos	\$282.755,00	\$341.336,00	\$485.745,00	\$626.602,00
m ³ processados	5.550	5.550	16.650	16.650
Custo por m ³	\$51,00	\$62,00	\$29,00	\$38,00
Custo por 1000 m ³	\$50.947,00	\$61.502,00	\$29.174,00	\$37.634,00

Em uma área contaminada no Alasca, EUA, o tratamento por dessorção térmica de 226,80 kg de contaminantes presentes em 2.300 toneladas de solo, resultou em apenas 2,7 kg de contaminantes na área depois de seis semanas de aplicação, com custo de US\$ 38,00 a US\$ 110,00/m³ (US\$ 10 a US\$ 50,00 menos do que os métodos tradicionais).

É oportuno observar que ensaios em bancada e modelo físico nos projetos de remediação, são extremamente importantes para o planejamento da remediação, sendo mínimos seus custos diante dos outros gastos envolvidos. Em um estudo recente para a remediação de área contaminada com HCH técnico (chamado erroneamente de BHC) os custos dos ensaios de laboratório e piloto, somados, representavam apenas 2 a 4% do custo total estimado para o projeto executivo (IPT, 2013).

A Figura 10 mostra uma curva da variação dos custos e tempo do estudo de caso realizado no IPT (2013) para remediação por DTIS por condução em área contaminada por HCH em função do número de campanhas.

Figura 10 - Variação de custo e tempo de remediação em função do número de campanhas
 Fonte: Elaborado pelos autores



Na Figura 10, os parâmetros do projeto foram: remediação de uma área de 1.000 m², temperatura de 170°C (determinada nos ensaios de bancada) aplicada no modelo físico estudado, trinta dias por campanha. O operador, nesse caso, pode escolher priorizar o tempo ou os custos. Assim, num caso extremo, a opção de remediar a área em uma única campanha reduziria o prazo da campanha para menos de dois anos (cerca de 580 dias). No entanto, seria necessário comprar ponteiras de aquecimento e poços de extração suficientes para cobrir toda a área de uma só vez, elevando o custo inicial para quase 9 milhões de reais no estudo realizado. Por outro lado, dividindo-se esse mesmo projeto em 10 campanhas, aquecendo-se 100 m² em cada campanha, a 170°C, durante 30 dias, reduz-se o custo de aquisição de ponteiras e poços a 10%, aumentando-se o prazo para cerca de 850 dias, pouco mais de dois anos e meio, com um custo de mão de obra aceitável totalizando 3,5 milhões de reais.

O gasto energético pode também ser estimado por meio dos ensaios em escala reduzida (modelo físico) fornecendo um resultado valioso para o custo do projeto. A estimativa de gasto energético pode ser realizada através de gerenciador de energia elétrica equipado com *software* específico capaz de armazenar o registro de energia e suas variáveis (tensão, corrente e frequência).

Um estudo sobre a economia envolvendo remediação com DTIS por RF foi feito pelo Grupo Brattle de Cambridge, como denota Edelstein et al. (1994) para remediar um volume hipotético de 5.000 toneladas, utilizando cerca de 700 kW de potência com RF. Suas estimativas incluem: materiais de construção, os custos operacionais (ou seja, eletricidade e trabalho), capitalização, amortização e lucro. Foram considerados três regimes de temperatura: 1) 90°C, o que poderia ser utilizado para remover COV, tais como TCE; 2) 150°C, que poderia ser utilizado para remediar solos contaminados com semi-voláteis e; 3) 350°C, que poderia ser utilizado para remover PCBs. Alguns pressupostos e parâmetros operacionais típicos foram:

- o calor é aplicado em sete áreas iguais por duas semanas com um total de 100 dias no local;
- o espaçamento entre os eletrodos foi de 1,5 m dentro de uma linha, 3 m entre linhas;
- eletricidade e trabalho totalizando cerca de 1/4 do total dos custos de tratamento cada um.
- o aparato de RF e os controles representaram cerca de 2/3 dos custos de capital.

A Tabela 5 apresenta o resumo das estimativas dos custos envolvidos em projeto de DTIS por RF estudado pelo Grupo Brattle.

Tabela 5 - Resumo das estimativas dos custos envolvidos em projeto de DTIS por RF estudado pelo Grupo Brattle

Fonte: Edelstein et al. (1994)

Faixa de custos em \$/ton. Depende do teor de umidade, custos de eletricidade e trabalhistas			Custos típicos em \$/ton. 10%umidade, recurso de pessoal, custo de \$0,10/ kWh		
90°C	150° C	350°C	90°C	150° C	350°C
\$32 a \$52	\$59 a \$159	\$93 a \$216	\$39	\$89	\$135

As avaliações de custo realizadas por USEPA (1995c) mostraram que:

- em análises baseadas na revisão de um projeto de remediação, realizado em uma área contaminada para o tratamento de cerca de 10 mil toneladas de solo utilizando sistema de DTIS por RF, o custo estimado foi em \$ 410 por tonelada;
- em análises baseadas no projeto teórico de remediação em zona de tratamento o custo para tratar cerca 8 mil toneladas foi estimado em \$ 215 por tonelada.

A eficácia do projeto teórico de RF não foi demonstrada em laboratório ou piloto de campo. Verifica-se que, nas avaliações de custo da USEPA (1995c) quando aplicado o projeto em campo, o custo estimado aumentou cerca de \$200 por tonelada, devido a uma combinação de ineficiência tanto da aplicação da RF e do SVE quanto da remoção do contaminante.

5. VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS SISTEMAS DE DTIS

Como a condução térmica nos solos tem uma atuação relativamente lenta, a aplicação de calor pode ser controlada de perto. A maioria das operações de remediação são efetuadas sob condições de fluxo de calor transiente, isto é, a temperatura em uma localização muda com o tempo. Uma vez que essas mudanças ocorrem muito lentamente, um operador pode remediar o solo com segurança perto de edifícios ou utilidades subterrâneas. Por exemplo, cobertores térmicos colocados a menos de 1 metro de fundações sem poços de aquecimento com superaquecimento, e ponteiras de aquecimento, implantadas no interior de edifícios, têm sido utilizados com sucesso a poucos metros de esgotos ou linhas de água (STEGEMEIER; VINEGAR, 2001).

A temperatura aplicada no solo entre os poços de aquecimento tende a se tornar mais uniforme após longos tempos de aquecimento. Outras aplicações de remediação, que dependam de condutividade hidráulica, como injeção de reagentes ou mesmo de ar quente, por exemplo, não conseguem ser tão homogêneas, pois a condução de calor nos solos é mais homogênea, não se processando, em geral, por caminhos preferenciais como é o caso de condução de fluidos.

Aquecimento por condução térmica a partir de aquecedores de alta temperatura permite que grandes quantidades de energia térmica sejam injetadas sem injeção de fluido. Evitar a injeção de fluido é uma vantagem importante quando a região do subsolo aquecido pode ser mantida sob vácuo, impedindo assim a propagação de contaminantes para regiões circundantes.

As condutividades térmicas de solos secos diferem de um fator de cerca de apenas dois para vários tipos de solo. Em contraste, as permeabilidades para o fluxo de fluido de camadas sedimentares pode variar de um fator de 100 milhões. Além disso, ao contrário de fluxo de fluido, o fluxo de calor é auto-corretivo, visto que a condutividade térmica diminui com o aumento da temperatura, enquanto que a permeabilidade de solos não saturados aumenta com o deslocamento da frente de saturação. O uso de aquecedores elétricos permite que o calor seja injetado exatamente onde é necessário ao longo do perfil vertical. O resultado é que a totalidade do volume de solo contaminado pode ser aquecida a uma temperatura desejada, independentemente de variações na geologia do subsolo (STEGEMEIER; VINEGAR, 2001).

Estudos em laboratório com amostras de solo contaminado mostraram que a remoção de contaminantes dos solos pode ser uma função da temperatura e do tempo. Ao contrário de processos térmicos *ex situ*, os processos *in situ* têm tempos de aquecimento muito longos, que são favoráveis aos mecanismos de remoção que podem ser dependentes do tempo. Aquecimentos de solos naturais demandam necessariamente mais tempo para vaporização e dessorção. Assim sendo, remoção completa pode ser conseguida se o solo for aquecido a uma temperatura adequada, que é nominalmente o ponto de ebulição do contaminante (STEGEMEIER; VINEGAR, 2001).

Outra característica importante do processo de condução térmica *in situ* é o aumento da permeabilidade ao ar durante o aquecimento em regiões de formações subterrâneas. O aumento da permeabilidade ao ar permite que o processo seja aplicado a argilas de baixa permeabilidade e sedimentos, situações em que outros processos não podem ser utilizados de forma eficaz. O maior aumento na

permeabilidade microscópica pode ocorrer em solos, quando a água é evaporada do poro. Além disso, a secagem de uma camada de solo rico em argila cria uma rede poligonal de fendas largas. Essa rede de drenagem explica a remoção eficaz de contaminantes de solos secos compostos predominantemente por silte/argila, que é observada em projetos de campo com poços amplamente espaçados.

Métodos térmicos para descontaminação do solo são considerados como uma opção para melhorar os processos de remediação, especialmente aplicáveis à contaminação por compostos recalcitrantes, para remediação sob pressão de prazo e para a remoção da fonte em combinação com outros métodos de remediação, por exemplo, atenuação natural (ROLAND et al., 2007).

Sob condições *in situ*, a quantidade de métodos térmicos disponíveis é praticamente restrita a poços de aquecimento, injeção de ar quente ou vapor e aquecimento resistivo. O aquecimento por RF pode ser considerado como a técnica mais flexível, pois pode ser utilizada para várias temperaturas (pode ser utilizada para temperaturas superiores a 400°C) e diferentes tipos de solo. Comparada com a condução, a transferência de calor na RF ocorre de forma mais homogênea e não depende da condutividade térmica do solo. Os perfis de calor são determinados principalmente pela geometria do eletrodo e a forma correspondente do campo elétrico (ROLAND et al., 2007).

REFERÊNCIAS

BAKER, R. S.; KUHLMAN, M. A Description of the mechanisms of in-situ thermal destruction (ISTD) reactions. In: AL-EKABI, H. (Ed.). **Current practices in oxidation and reduction technologies for soil and groundwater**. Presented International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for Soil and Groundwater, 2., 2002, Toronto.

BAKER, R.; LACHANCE, J. C. Performance relative to dioxins of the in-situ thermal destruction (ISTD) soil remediation technology. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HALOGENATED ORGANIC POLLUTANTS AND PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS, 23., 2003, Boston. **Proceedings...** Boston: Dioxin, 2003.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: Cetesb, 1999.

CHEREMISINOFF, N. P. **Electrotechnology**: industrial and environmental applications. Westwood: Noyes Publications, 1996.

DEEPGREEN. **Our references:** in situ treatment. Disponível em: <http://www.deep-green.com/UK/references_thermopile.php>. Acesso em: 20 nov. 2010.

DUARTE, A. P. L. **Avaliação das propriedades termo-hidráulicas de solos requeridas na aplicação da técnica de dessorção térmica.** 2004. Tese (Doutorado)- Departamento de Engenharia Civil, Pontifca Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2004.

EDELSTEIN, W. A.; IBEN, I. E. T.; MUELLER, O. M.; UZGIRIS, E. E.; PHILIPP, H. R.; ROEMER, P. B. Radiofrequency ground heating for soil remediation: science and engineering. **Environmental Progress**, v. 13, n. 4, p. 247-252, Nov. 1994.

FRTR - Federal Remediation Technologies Roundtable. **Cost and performance reports.** Disponível em: <<http://www.frtr.gov/costperf.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2010.

GAMBETTA, R. **Plantas-piloto:** o caminho entre a pesquisa na bancada e a produção em escala industrial. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2011/plantas-piloto/>>. Acesso em 1 out. 2013.

GARCIA, H. A. **Hidrodinâmica:** ênfase a embarcações fluviais. Jaú: Faculdade de Tecnologia de Jaú, 2009. 67p. (Notas de aula).

HOLZER, F.; HEIMBOLD, T.; LIPPIK, D.; ROLAND, U.; KOPINKE, F.-D.; SCHENK, J. Mobile radio-frequency platform for a thermally enhanced soil vapour extraction. In: WORLD CONGRESS ON ENGINEERING AND COMPUTER SCIENCE (WCECS), 2009, San Francisco, USA. **Proceedings...** Hong Kong: Newswood Ltd., International Association of Engineers, 2009. v. 1

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. **Desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados com organoclorados:** avaliação da tecnologia de remediação por dessorção térmica. São Paulo: IPT, 2013. (Relatório Técnico 128 958-205).

JACKSON, R. D.; TAYLOR, S. A. Thermal conductivity and diffusivity. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis – Part 1 – Physical and Mineralogical Methods.** Madison: Soil Science Society of America, 1986. p. 945-956. (Series Agronomy).

KINGSTON, J. T.; DAHLEN, P. R.; JOHNSON, P. C.; FOOTE, E.; WILLIAMS, S. **Critical evaluation of state-of-the-art in situ thermal treatment technologies for DNAPL source zone treatment.** Alexandria, VA.: SERDP/ESTCP, 2010. Disponível em: <<http://www.clu-in.org/download/techfocus/thermal/Thermal-ER-0314-FR.pdf>>. Acesso em: 4 jan. 2010.

MEHDIZADEH, M. **Microwave/RF applicators and probes for material heating, sensing, and plasma generation**. San Diego, CA.: Elsevier, 2010. 389 p.

NAVFAC - Naval Facilities Engineering Command. **Application guide for thermal desorption systems**. Port Hueneme, CA.: NAVFAC, 1998. (Technical Report TR-2090-EVN).

OLIVEIRA, H. J. M. **Estudo paramétrico da recuperação de petróleo pesado por aquecimento eletromagnético resistivo**. 2009. 142f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

PIRES, P. J. M. **Desenvolvimento de um sistema de dessorção térmica in situ para remediação de materiais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo**. 2004. 189 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Civil, Pontifca Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2004.

ROLAND, U.; BUCHENHORST, D.; HOLZER F.; KOPINKE F. D. Engineering aspects of radio-wave heating for soil remediation and compatibility with biodegradation. **Journal Environmental Science Technology**, v.42, n. 4, p. 1232-1237, Feb. 2008.

ROLAND, U.; HOLZER F.; BUCHENHORST, D.; KOPINKE F. D. Results of field tests on radio-wave heating for soil remediation. **Journal Environmental Science Technology**, v.41, n. 24, p. 8447-8452, Dec. 2007.

STEGEMEIER, G. L.; VINEGAR, H. J. Thermal conduction heating for in-situ thermal desorption of soils. In: HO, C. **Hazardous and radioactive waste treatment technologies handbook**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2001.

USACE - United States Army Corps of Engineers. **Design: in situ thermal remediation**. Washington: USACE, 2009. 226 p.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **A citizen's Guide to Thermal Desorption**. Washington DC: USEPA, 1999.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Charcoal Tube Sampling in Ambient Air, Publication**. Washington, DC: Usepa, 1994.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers**. Washington, DC: Usepa, 1995a.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **IITR Radio Frequency Heating Technology**. Innovative Technology Evaluation Report. Washington, DC: Usepa, 1995c.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **In Situ Remediation Technology Status Report: Thermal Enhancements**. Washington, DC: Usepa, 1995b.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **In situ Thermal Treatment of chlorinated solvents: Fundamentals and field applications**. Washington, DC: Usepa, 2004.

VIANA, A. F. **Desenvolvimento de equipamento para aplicação da dessorção térmica *in situ***. 2006. 256 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2006.

VINEGAR, H. J.; HANSEN, K. S.; CONLEY, D. M.; COLES, J. M.; MENOTTI, J. L.; STEGEMEIER, G. L. In situ thermal desorption of coal tar. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGIES AND SITE REMEDIATION TECHNOLOGIES, 11., 1998, Orlando, FL. **Proceedings**... Chicago: IGT/GRI, 1998. 22 p.

VINEGAR, H. J.; ROSEN, R. L.; STEGEMEIER, G. L.; BONN, M. M.; CONLEY, D. M.; PHILLIPS, S. H.; HIRSCH, J. M.; CARL, F. G.; STEED, J. R.; ARRINGTON, D. H.; BRUNETTE, P. T.; MUELLER, W. M.; SIEDHOFF, T. E. **In situ thermal desorption (ISTD) of PCBs**. Washington, DC: [s.n], 1997.

Seção II

Medidas aplicadas a planos de intervenção

Parte III - Medidas de monitoramento



11

Avaliação do desempenho das intervenções

Giulliana Mondelli, Leandro Gomes de Freitas
e Leticia dos Santos Macedo

As ações de monitoramento estão presentes em todo o ciclo de reabilitação de áreas contaminadas, desde as etapas de investigação até o encerramento do caso. No contexto do Plano de Intervenção, o monitoramento se apresenta como ferramenta fundamental para subsidiar as tomadas de decisões, tanto em relação à seleção e avaliação do desempenho das ações de intervenção, como para as etapas de encerramento e pós-intervenção.

Segundo o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2005), a partir da confirmação da contaminação de uma área, uma série de parâmetros deve ser monitorada para se compreender a dinâmica e a interação destes no meio físico, visando o detalhamento do modelo conceitual da área e o embasamento para a proposição de ações interventivas para o gerenciamento do risco associado ao passivo ambiental. Independente da ação proposta, o monitoramento será a forma de avaliação padrão para determinar se as medidas de intervenção estão apresentando o desempenho esperado.

Conforme a definição do Decreto Estadual de São Paulo nº 59.263 de 2013, uma área contaminada, na qual foram implantadas medidas de intervenção e atingidas as metas de remediação, ou na qual os resultados da avaliação de risco indicaram que não existe a necessidade de nenhum tipo de intervenção para que seja considerada apta para o uso declarado, será classificada como área em processo de monitoramento para reabilitação (AMR), iniciando-se então a etapa de monitoramento para encerramento do caso (SÃO PAULO, 2013).

1. DESEMPENHO DAS AÇÕES DE INTERVENÇÃO

Cada ação de intervenção irá atuar de um modo diferente para o gerenciamento do risco associado à presença de substâncias tóxicas no meio, visando torná-lo aceitável para um determinado uso do solo, perante as metas estabelecidas na etapa de avaliação de risco. Isto faz com que cada ação demande um monitoramento adequado para garantir a efetividade das intervenções.

As ações de engenharia e ações de controle institucional atuam, em geral, interrompendo o acesso e/ou minimizando as vias de contato dos receptores com os contaminantes. Ao propor tais medidas, deve-se prever a execução de um plano de monitoramento para garantir e comprovar a efetividade contínua de todos os controles institucionais ou de engenharia especificados para a área.

O monitoramento periódico deverá incluir tanto os meios afetados, para verificar a validade das medidas adotadas, quanto a manutenção das condições de restrição estabelecidas e a integridade das obras realizadas. Estes dados devem ser consolidados na forma de relatórios técnicos, com periodicidade a ser estabelecida conjuntamente com o órgão ambiental, identificando se os controles e restrições permanecem inalterados e se continuam efetivos para a proteção da saúde pública e para o meio ambiente.

Devem ser estabelecidos ainda cenários futuros para a vigência de tais restrições, levando-se em conta os modelos de transporte e atenuação natural dos contaminantes e as tendências relacionadas às mudanças do uso e ocupação do solo. Em certos casos, o órgão ambiental pode exigir que o monitoramento seja estendido por todo o período de vigência do controle institucional ou de engenharia, sendo portanto, importante considerar fatores de custo, duração e benefícios na aplicação destas medidas para o gerenciamento dos riscos. Um Plano de Contingências também deve ser previsto, baseado em cenários emergenciais, caso ocorram acidentes.

Ressalta-se que muitos dos controles institucionais demandam uma ação coordenada, envolvendo acordos legais e a colaboração de diferentes autoridades públicas e atores sociais, principalmente quando extrapolam os limites territoriais do responsável legal pelo passivo ambiental. Esta negociação deve ser prevista anteriormente à proposição de tais medidas, de forma que seja exequível sob os pontos de vista jurídico, econômicos, sociais e ambientais.

Nos casos das ações de remediação, um modelo conceitual consistente, baseado em investigação detalhada e investigação para remediação bem elaborado, fornecerá a base necessária para implantar as medidas e monitorá-las de modo a garantir a sua eficácia. A caracterização pré-intervenção se mostra fundamental para definir os contaminantes de interesse ao monitoramento, os compartimentos e locais a serem monitorados.

Conforme previsto por CETESB (2005), todo projeto de remediação deve conter um Plano de Monitoramento, tanto para garantir a eficiência da remediação, como para fornecer segurança às operações. Os fatores e os meios a serem monitorados irão variar em função dos objetivos e controles requeridos por cada uma das técnicas de remediação a serem empregadas, bem como em função das características da área e das exigências do órgão ambiental competente.

Um Plano básico de Monitoramento de ações de remediação deve conter:

- **monitoramento dos parâmetros de funcionamento e operação do sistema:** onde serão definidos os parâmetros alvo, baseados em ensaios piloto e ensaios de bancada; a configuração do sistema; o consumo de recursos, água, energia; o monitoramento do volume e qualidade de gases, efluentes e resíduos gerados; e a manutenção dos sistemas;
- **monitoramento do meio físico e dos bens a proteger durante a remediação:** monitoramento das alterações causadas pela remediação (e.g. potenciometria e fluxos subterrâneos do local, alterações geoquímicas e geotécnicas na estrutura dos solos e aquíferos, dentre outros) e monitoramento do estado dos bens que devem ser protegidos (e.g. contenção da erosão de solos e do transporte de sedimentos; fauna; flora; corpos d'água superficiais);
- **monitoramento dos meios afetados durante e após a remediação:** avaliação da eficiência das ações por meio de amostragem, por ciclos sazonais, durante e pós-intervenção (pode ser utilizado como parte do monitoramento para encerramento). Os contaminantes de interesse ao

monitoramento devem ser aqueles que fornecem risco à saúde humana ou seus subprodutos, ou que se apresentam próximos às concentrações máximas aceitáveis estabelecidas na etapa de avaliação de risco, ou ainda que tenham correlação direta com os processos e fontes, ativas ou não, responsáveis pela contaminação. A seleção destes compostos visa aperfeiçoar a alocação de recursos no processo de remediação; amostragem dos compartimentos ambientais relacionados à remediação; monitoramento direto (*in situ*) ou através de amostragens e análises químicas dos meios afetados, podendo, inclusive, ser realizado comparando-se com dados obtidos a partir de outras fases de investigação e remediação;

- **cálculo da eficiência da remoção:** avaliação da transferência de massa e transporte dos contaminantes; monitoramento da massa de contaminante removida (pode ser estimado por meio da utilização dos dados de monitoramento para calibração de modelos matemáticos de fluxo, transporte e atenuação dos contaminantes); monitoramento do comportamento das plumas (requer uma rede de poços de monitoramento abrangente o suficiente para monitorar os resultados dos modelos de fluxo e transporte das plumas e para prever impactos a receptores sensíveis). O monitoramento de tendências é elaborado a partir do momento em que existam dados em quantidade e qualidade adequados para resultar na interpretação da eficiência da remediação, considerando todas as condições de exposição apresentadas na área e os objetivos finais da remediação. Os resultados analíticos devem ser plotados em gráficos e avaliados para identificar quaisquer tendências nas condições ambientais da área, ou para ilustrar que os objetivos da remediação estão sendo atingidos. Neste processo, a eficiência da remediação deverá ser constantemente reavaliada.
- **monitoramento da atenuação natural dos contaminantes:** A atenuação natural dos contaminantes deve ser sempre avaliada nas campanhas de monitoramento, independente de ser ou não a principal técnica de remediação. Trata-se de um processo constante e de grande importância na reabilitação de áreas contaminadas, pois é avaliado o decaimento das concentrações através dos processos naturais do meio ambiente. Este tema será detalhado no item 2 devido à grande evolução no número de áreas que utilizam estes processos isoladamente ou em conjunto com outras técnicas para a remediação dos contaminantes, e por ser também considerada uma das mais sustentáveis. Os processos e etapas considerados em sua avaliação, como

técnica de remediação, se confundem com as ações de monitoramento adotadas no plano de intervenção, isto porque os objetivos são os mesmos e é bastante aplicada, principalmente quando os recursos são poucos.

- **alcance das metas de remediação:** ao atingir as metas de remediação inicia-se a etapa de monitoramento para encerramento. O processo de remediação será considerado finalizado quando o monitoramento indicar que a remediação atingiu os objetivos finais firmados com o órgão ambiental. Nesta situação, o sistema de remediação poderá ser finalizado e será dado início ao processo de monitoramento para encerramento.

2. MONITORAMENTO DA ATENUAÇÃO NATURAL DE CONTAMINANTES

Este item tem como objetivo apresentar os principais aspectos sobre a atenuação natural, assim como os processos de controle e monitoramento necessários durante e após a execução do plano de intervenção da área.

A atenuação natural inclui os processos que ocorrem naturalmente no solo e na água, ou seja, sem intervenção humana, que levam à redução de toxicidade, mobilidade, volume, concentração e massa de um contaminante orgânico ou inorgânico. Estes processos podem ser físicos, químicos e/ou biológicos. São eles: diluição, dispersão, adsorção, volatilização e transformações bióticas e abióticas (USEPA, 1999).

Quando o processo de atenuação natural demonstra a capacidade de atingir os objetivos de remediação específicos da área contaminada, em um período de tempo razoável, comparado às demais alternativas de remediação, ela pode ser selecionada como uma técnica de remediação ou combinada a outras técnicas de remediação. A Atenuação Natural Monitorada (MNA – *Monitored Natural Attenuation*) é o termo usado para definir o uso dos processos de atenuação natural como parte da remediação da área. Esta técnica de remediação é baseada no controle e monitoramento dos processos naturais através de medidas periódicas da concentração dos contaminantes e de seus produtos de degradação, e parâmetros geoquímicos.

2.1. Processos naturais de atenuação

O meio natural, através de processos físicos, químicos e biológicos, é capaz de atenuar e reestabelecer os níveis de toxicidade seguros à saúde pública, ao ambiente e aos demais bens a proteger de uma área contaminada. Para que estes processos se tornem a principal técnica de remediação de uma área contamina-

da, seus resultados devem ser monitorados por um longo período de tempo e não devem oferecer riscos até o encerramento do processo de gerenciamento da área contaminada e após a execução do plano de intervenção.

Os mecanismos naturais de atenuação podem ser divididos em mecanismos não destrutivos, que incluem os processos de dispersão, adsorção, volatilização e diluição, e mecanismos destrutivos, que incluem o decaimento abiótico e a biodegradação.

Os mecanismos não destrutivos envolvem processos físicos e/ou químicos que retardam o transporte dos contaminantes. Estes processos podem ser de longa ou curta duração, dependendo das características e condições do meio.

O mecanismo de dispersão é a soma dos efeitos dos processos de difusão molecular e da dispersão mecânica. A dispersão mecânica é causada pela mistura dos solutos na fase líquida presente entre os poros do solo ao longo do caminho de fluxo (FETTER, 1999). Na difusão molecular o soluto se moverá de uma área de maior concentração para uma de menor concentração, simultaneamente à dispersão mecânica, resultando em variações nas concentrações dos solutos na fase líquida.

O mecanismo de adsorção é o processo de aderência das substâncias dissolvidas numa solução na superfície das partículas sólidas, causando uma redução na mobilidade dos solutos, pois quando este adere à superfície do sólido, é transportado mais lentamente que a água (e.g. FREEZE; CHERRY, 1979; TINDALL; KUNKEL; ANDERSON, 1999; FETTER, 1999; SPARKS, 2003). A quantidade de matéria orgânica e os tipos de argilominerais presentes no solo atuam como os principais adsorventes do solo.

O mecanismo de volatilização é responsável por transportar os contaminantes voláteis para os poros da zona não saturada. Ocorre, por exemplo, quando o contaminante em questão é um composto orgânico volátil (VOC).

O mecanismo de diluição é causado por meio da recarga dos aquíferos, envolvendo o processo de advecção, processo de transporte dominante, onde o soluto é transportado junto com o fluxo de água. Estes eventos e as flutuações do nível d'água lixiviam os contaminantes do solo para a água subterrânea, diminuindo assim suas concentrações iniciais de descarga.

Os mecanismos destrutivos envolvem a transformação ou degradação dos contaminantes, sendo que a concentração no tempo é resultado da concentração inicial, da taxa de degradação e da meia vida do composto. O decaimento pode ser abiótico, envolvendo reações químicas puras como hidrólise e reações com minerais do solo, e ocorre principalmente com compostos halogenados e

inorgânicos. Pode levar à degradação parcial ou total do contaminante. É tipicamente muito lento quando comparado à degradação biótica ou biodegradação.

Os mecanismos de biodegradação envolvem reações de oxidação e redução, principalmente de compostos orgânicos, catalisados por microrganismos (bactéria e fungos), que também podem resultar em degradação parcial ou completa do contaminante. São considerados os mais importantes processos de atenuação natural, pois reduzem consideravelmente a massa do contaminante e podem ser acelerados através da melhoria das condições do meio, como a adição de um nutriente ou substrato faltante (WIEDEMEIER et al., 1998).

Há extensiva evidência de ocorrência de biodegradação para os seguintes contaminantes: hidrocarbonetos de petróleo como BTEX, PAH e hidrocarbonetos alifáticos; álcoois, cetonas, fenóis; etenos, etanos e metanos clorados (USEPA, 1996, WIEDEMEIER et al., 1998; USEPA, 1999). Os requisitos para que ocorra a biodegradação incluem a presença dos microrganismos, nutrientes (C, P e N), ausência de toxinas, tipo e quantidade dos contaminantes, temperatura, pH, Eh, e receptores de elétrons (e.g. O_2 , SO_4 , CO_2 , NO_3 e Fe^{3+}). As reações podem ocorrer em condições aeróbias e/ou anaeróbias (WIEDEMEIER et al., 1999a).

2.2. Aplicação da Atenuação Natural Monitorada (MNA)

Alguns aspectos são essenciais para aplicação da MNA, considerando que a aplicabilidade desta técnica varia bastante, a depender das características da área. É importante saber quais os principais mecanismos de atenuação natural que estão ocorrendo na área. A caracterização do meio deve incluir todos os parâmetros pertinentes para avaliar a eficácia da atenuação natural, entre eles a compreensão dos processos de transporte e degradação.

O primeiro aspecto está relacionado à fonte de contaminação, que depois de uma avaliação criteriosa poderá incluir medidas de remoção, tratamento ou contenção, ou todos juntos, durante a execução do plano de intervenção.

O segundo aspecto está relacionado à caracterização detalhada da área, que deve incluir um histórico de dados do meio físico, demonstrando a redução da massa e/ou concentração do contaminante ao longo do tempo. Dados hidrogeológicos e geoquímicos podem demonstrar, indiretamente, os processos de atenuação natural ativos e a taxa à qual esses processos irá reduzir as concentrações dos contaminantes aos níveis exigidos. Dados de estudos de campo e/ou laboratório que demonstrem diretamente a ocorrência de um processo de

atenuação natural particular no local, e a sua capacidade para degradar o contaminante, devem ser realizados e/ou utilizados.

É necessário demonstrar por meio de monitoramento contínuo o desempenho dos processos de atenuação, e este monitoramento deve incluir a detecção de mudanças nas condições ambientais que podem afetar a eficiência dos processos, identificar quaisquer produtos de transformação potencialmente tóxicos e/ou móveis, confirmar que a pluma de contaminação não está expandindo, garantir que não haja impacto aos receptores, detectar novos lançamentos de contaminantes, demonstrar a eficácia das ações institucionais e de engenharia e confirmar a realização dos objetivos de remediação.

Atualmente, devido aos altos custos envolvidos na remediação de áreas contaminadas, a atenuação natural monitorada tem sido adotada como uma possibilidade de intervenção, em locais contaminados por substâncias orgânicas biodegradáveis, nas condições naturais do meio. Segundo dados da CETESB (2012) o número de áreas onde foi constatada a implantação da atenuação natural monitorada foi de 387 áreas em 2011 e 500 áreas em dezembro de 2012, sendo a quarta técnica mais aplicada atualmente.

A MNA é aceita em todo o mundo pelas agências regulamentadoras. A sua adoção deve incluir uma previsão da evolução das plumas de contaminação, uma metodologia de avaliação de risco e o monitoramento durante todo o período necessário para que as metas de remediação desejáveis sejam atingidas e após a execução das ações de intervenção.

A MNA vem sendo usada no mundo todo como técnica única de remediação ou em conjunto com outras, ou até mesmo após a finalização da técnica de remediação ativa para reduzir pequenas concentrações. O método apresenta vantagens de custos globais, isto porque é um método não intrusivo, utiliza processos naturais inerentes à área, pode reduzir a utilização de energia, de geração de resíduos de processos ativos, do potencial de transferência de contaminantes entre compartimentos (solo/água/ar) e do risco de exposição humana aos contaminantes.

As principais limitações da atenuação natural monitorada estão associadas aos prazos mais longos, necessários para alcançar os objetivos de remediação, assim como a caracterização mais complexa e cara da área. Estes fatos culminam no monitoramento de longo prazo, que devem avaliar o potencial de migração do contaminante, o potencial de mudanças das condições hidrogeológicas e geoquímicas que poderiam remobilizar contaminantes previamente estabilizados. O potencial de geração de produtos de transformação de maior toxicidade pode

causar riscos secundários e por isso pode haver a necessidade de controles institucionais para garantir a atenuação dos contaminantes em longo prazo.

2.2.1. Caracterização da área para avaliação da atenuação natural

A investigação para remediação da área deverá apresentar as características que descrevem os processos de transporte e transformações do contaminante no meio. Não há uma metodologia única para avaliar o comportamento ambiental dos contaminantes, pois este está condicionado às características naturais da área. Os principais processos estão relacionados com persistência no ar, água e solo; reatividade e degradação; migração na água subterrânea e bioacumulação em organismos aquáticos ou terrestres.

As propriedades físico-químicas do contaminante como, solubilidade em água, densidade e pressão de vapor, e as propriedades de interação com o meio, coeficientes de partição (e.g. K_{OW} , K_{OC} , K_{OH} , K_d), fator de bioconcentração, demanda bioquímica de oxigênio, meia-vida, constante da lei de Henry, devem ser entendidas de forma minuciosa. Para isto, parâmetros como: indicadores geoquímicos das condições necessárias para redução dos contaminantes, como presença de minerais nutrientes e receptores de elétrons, condições redox, temperatura, pH, alcalinidade e potencial de oxi-redução, produtos de degradação devem estar presentes (e.g. Fe(II), Mn(II), HCO_3^- , CO_3^{2-} e metano) e deverão ser analisados.

As condições hidrogeológicas, geotécnicas, geoquímicas e bioquímicas deverão ser entendidas de forma detalhada. São estas condições que permitem a elaboração do modelo conceitual, onde são feitas as previsões dos processos que ocorrem e continuarão a ocorrer no meio.

2.2.2. Diretrizes básicas para a atenuação natural monitorada

Os passos para escolha da atenuação natural como técnica de remediação ou de monitoramento de uma área contaminada durante e após as ações de intervenção passarão por uma avaliação preliminar, onde deve ser analisada a viabilidade do uso da técnica. Em seguida deverão ser apresentadas evidências de que a atenuação natural esteja ocorrendo, por meio dos resultados de caracterização. Segue-se para a avaliação, por meio de previsão e modelagem para o delineamento das metas a serem alcançadas. Por fim, a MNA poderá ser implementada, sendo que o monitoramento a longo prazo é essencial para controlar a eficácia da técnica. Dois pontos deverão ser questionados ao longo dos estudos, no que se refere aos receptores (risco potencial) e ao tempo necessário para atenuação.

Wiedemeir et al. (1998) apresenta as etapas para a demonstração e aplicação da MNA, para solventes clorados, porém podem ser aplicadas de um modo geral para outros tipos de contaminantes. São elas:

- revisão dos dados disponíveis da área, desenvolvimento de um modelo conceitual preliminar, e determinar se os caminhos dos receptores já foram concluídos;
- se existirem dados suficientes, com qualidade adequada, rastrear o local e avaliar o potencial de atenuação natural;
- se os dados preliminares da área sugerem que a atenuação natural é potencialmente adequada, deve-se prosseguir à caracterização adicional do local, para avaliar melhor a ocorrência da atenuação natural;
- refinar o modelo conceitual com base nos dados de caracterização da área, completar os cálculos de pré-modelagem, e documentar os indicadores de atenuação natural;
- simular a atenuação natural usando modelos de transporte e destino de solutos que permitam a incorporação de um termo de biodegradação;
- identificar potenciais receptores e pontos de exposição e realizar uma análise de vias de exposição;
- avaliar se são necessárias medidas adicionais de controle da fonte de contaminação para permitir a atenuação natural monitorada como opção viável de remediação;
- preparar um acompanhamento de longo prazo e um plano de verificação para a alternativa selecionada, que pode incluir a MNA sozinha ou em conjunto com sistemas de remediação suplementares;
- apresentar resultados dos estudos da atenuação natural.

2.3. Avaliação da atenuação natural

O monitoramento a longo prazo é essencial para demonstrar que a atenuação natural está ocorrendo de acordo com as expectativas, para identificar eventuais produtos de degradação tóxicos; para detectar lançamentos de contaminantes; para demonstrar que os receptores estão protegidos; para confirmar o cumprimento das metas de remediação e para fornecer garantias para o encerra-

mento do processo como área contaminada.

O comportamento da pluma é uma das primeiras evidências da atenuação natural. A pluma pode estar estável, pode estar encolhendo, ou expandindo. As principais evidências da ocorrência de atenuação natural devem ser baseadas nos dados históricos de qualidade de solo e de água subterrânea que demonstrem que processos de atenuação natural indiretos estão ocorrendo na área e/ou evidências diretas dos processos de atenuação natural.

2.3.1. Posicionamento dos poços de monitoramentos

O projeto de um programa de monitoramento precisa ser específico do local, mas os elementos básicos devem incluir: o tipo, número e localização dos poços de monitoramento; o projeto dos poços de monitoramento (incluindo a construção, o perfil da sondagem e o intervalo filtrante); o número, tipo, quantidades e periodicidades de amostras.

Devem ser construídos poços multiníveis, com seções filtrantes curtas, locais o mais próximo possível dos centros de massa da pluma, para permitir uma avaliação adequada dos processos de atenuação em andamento e para delimitação da pluma. A quantidade e localização dos poços de monitoramento não são determinadas somente pela geometria da pluma e fluxo da água subterrânea, mas também pelo grau de confiança requerido para demonstrar estatisticamente que a atenuação natural está ocorrendo, para estimar a taxa de atenuação dos processos, e para prever o tempo requerido para atingir as metas de remediação.

A frequência de amostragem deve ser maior no início (e.g. trimestral no primeiro ano) e ir diminuindo ao longo do tempo (no mínimo anual em anos subsequentes), porém a frequência de amostragem é função da heterogeneidade, variabilidade das concentrações e velocidade do fluxo, podendo, por exemplo, ser estimada com base na velocidade da água subterrânea (uma amostragem por troca de água) (ENVIRONMENT AGENCY, 2004; WIEDEMEIER et al., 1999a e 1999b; DOE, 2001).

Uma rede de monitoramento típica (Figura 1) inclui poços estrategicamente alocados para:

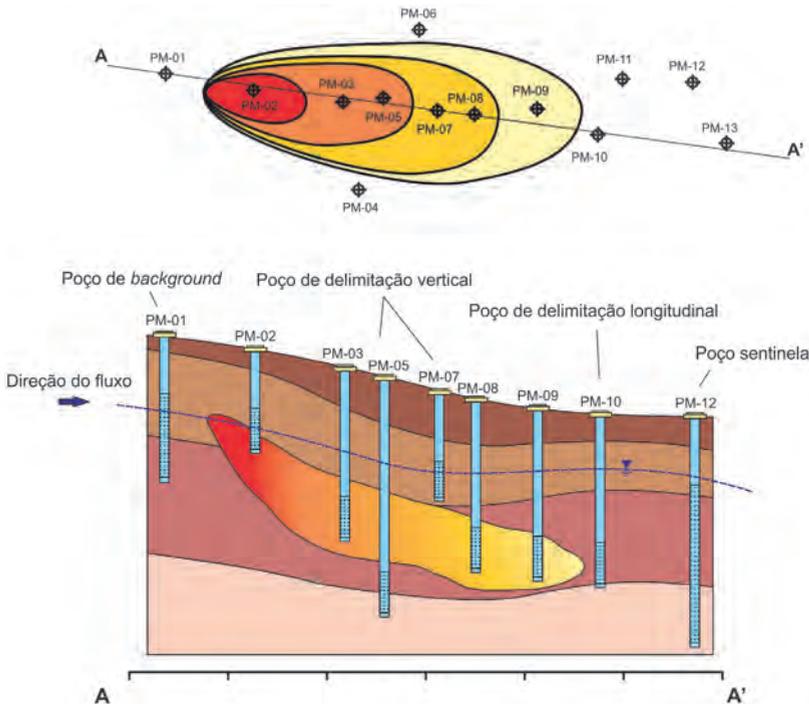
- fornecer informações hidrogeológicas e geoquímicas sobre as condições anteriores à contaminação, por meio de um poço posicionado antes da fonte de contaminação (PM-01 – Poço de *Background*);
- monitorar a fonte de contaminação para identificar mudanças na inten-

cidade da contaminação (PM-02);

- monitorar e determinar as alterações na qualidade da água para avaliação de desempenho dos processos de atenuação em andamento (concentrações de contaminantes, subprodutos e parâmetros físico-químicos), por meio de poços de monitoramento instalados ao longo da linha central e nas proximidades da pluma (PM-03, PM-05, PM-07, PM-08, PM-09 e PM-10), para garantir o cumprimento dos objetivos iniciais de remediação e das ações de intervenção;
- delimitar a extensão da pluma (Longitudinal - PM-10 e PM-11; vertical - PM-05 e PM-07 e lateral - PM-04 e PM-06);
- monitorar a zona limite de gerenciamento da área contaminada, poços entre a pluma e os receptores identificados, chamados “furos sentinelas”, para detectar qualquer alteração nos processos (PM-12 e PM-13).

Figura 1 - Esquema básico de posicionamento dos poços para avaliação da atenuação natural

Fonte: dos autores



2.3.2. Simulação dos processos de atenuação natural

As simulações dos processos de atenuação natural requerem dois tipos de modelos: conceitual e de transporte. O primeiro ajuda a entender o fluxo da água e o segundo como se dão as transformações e o transporte dos contaminantes. Antes de simular as reações e o transporte dos contaminantes é necessário verificar se o modelo conceitual é adequado, por meio de um período de monitoramento e comparação.

Depois de escolhido(s) o(s) modelo(s) poderão ser aplicados dados reais da área para calibração. A calibração é um processo de modificação cuidadoso da hidrogeologia local ou de parâmetros de transporte de contaminantes através de inúmeras simulações para identificar um conjunto de parâmetros que geram resultados de simulações correspondentes aos valores medidos em campo, de carga hidráulica para o regime de fluxo e de concentrações do contaminante para o modelo de transporte. Depois de calibrado o modelo de transporte pode ser usado para previsão da extensão e concentração da pluma de contaminantes dissolvidos, combinando os efeitos de advecção, dispersão, sorção e biodegradação (KEELEY et al., 2001).

3. ENCERRAMENTO E PÓS-INTERVENÇÃO

A etapa de monitoramento para encerramento e pós-intervenção se refere à etapa executada após serem atingidas as metas de remediação definidas para a área, passando a mesma a ser classificada como área em processo de monitoramento para reabilitação (AMR) (CETESB, 2007). O objetivo é verificar se os valores de concentração dos contaminantes permanecem abaixo das metas de remediação após as ações de intervenção propostas para a área, e com isso, se o processo de reabilitação poderá ser considerado concluído. Esta etapa também será executada quando, em uma área inicialmente classificada como “área contaminada sob investigação”, não for caracterizada situação de perigo ou risco à saúde acima dos níveis aceitáveis.

Nesta etapa serão realizadas campanhas de amostragem e análises químicas, em uma seleção de poços e pontos de amostragem representativos das áreas remediadas, de modo a demonstrar que as plumas não oferecem mais riscos a qualquer receptor sensível.

A frequência de execução do monitoramento deve ser definida com base no ciclo hidrológico e pluviométrico da área de estudo. O monitoramento para encerramento deverá ter uma duração mínima de dois ciclos hidrológicos completos, de modo que se possa garantir que não haverá elevação ou retorno de

concentrações acima das concentrações máximas aceitáveis (CMA) em função das variações pluviométricas e hidrogeológicas ao longo do ano.

O enfoque do monitoramento para encerramento serão as substâncias químicas de interesse (SQI) alvo das intervenções realizadas para o gerenciamento dos riscos e os eventuais subprodutos do processo de degradação das mesmas. A análise dos dados terá como objetivo a avaliação do comportamento das plumas de contaminantes e do decaimento de suas concentrações.

Os resultados deverão ser consolidados na forma de tabelas, gráficos e desenhos, de modo a possibilitar a avaliação das variações das concentrações, bem como a comparação com as CMA's estabelecidas para cada contaminante. A Tabela 1 e as Figuras 2 e 3 apresentam alguns exemplos de formas de representação dos dados de monitoramento para encerramento e pós-intervenção.

Tabela 1 - Exemplo de apresentação dos dados de monitoramento da água subterrânea antes e após aplicação da técnica de remediação

Fonte: dos autores

Monitoramento das concentrações de Tricloroeteno ($\mu\text{g/L}$) CMA (inalação)= 140 $\mu\text{g/L}$						
Poços	mar/11	set/11	mar/12	set/12	mar/13	out/13
PM-01	25	36	16	14	15	14
PM-02	42	78	4	7	8	3
PM-03	1380	1163	138	116	87	38
PM-04	180	147	28	12	2	ND
PM-05	1320	1327	132	133	80	64
PM-06	1205	1.132	94	83	67	57
PM-07	320	186	32	38	26	15
PM-08	575	280	90	51	33	19
PM-09	43	22	4	ND	ND	ND
PM-10	325	286	33	29	12	15
Pré Remediação			Pós Remediação			

* Em vermelho: concentrações acima da CMA.

Figura 2 - Exemplo de apresentação dos dados de monitoramento para encerramento de uma área contaminada com tricloroeteno

Fonte: dos autores

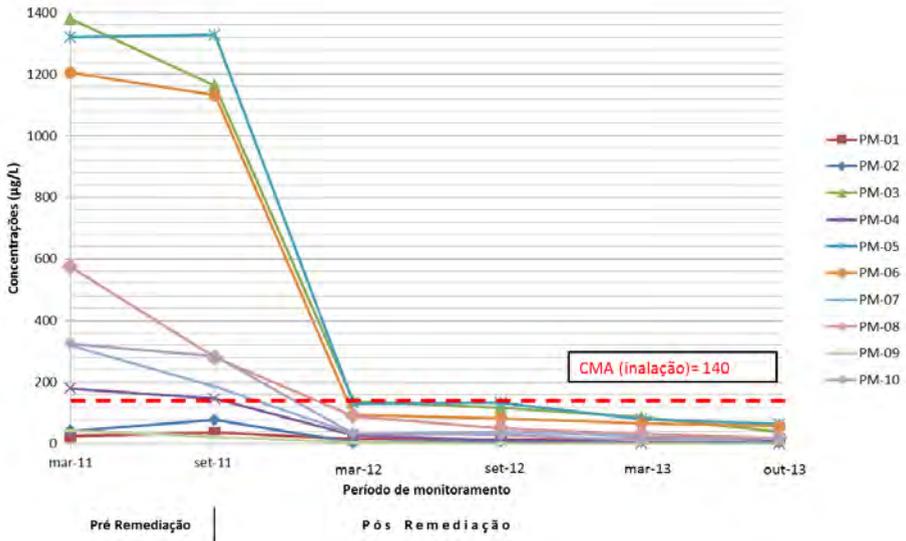
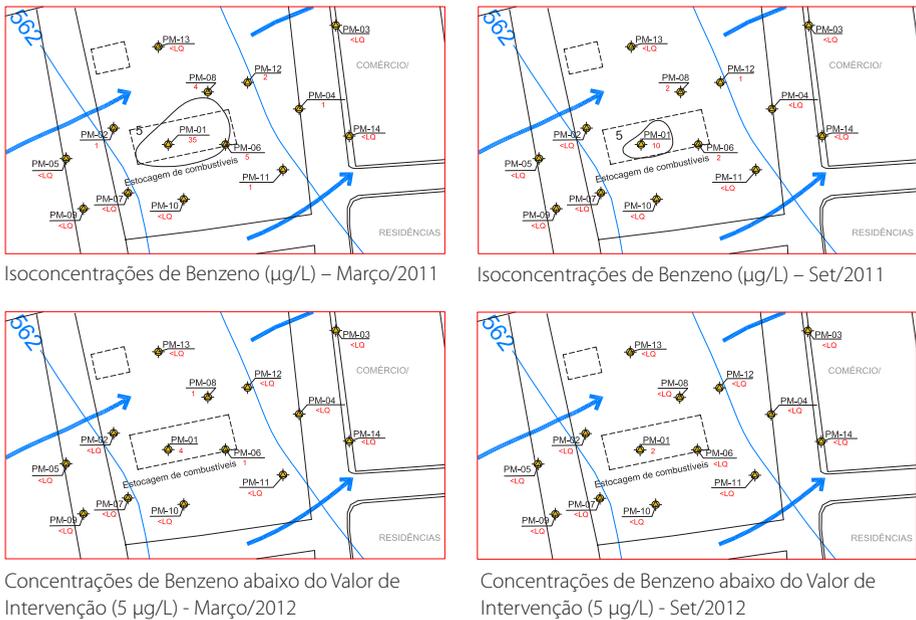


Figura 3 - Apresentação dos dados de monitoramento pós-intervenção em forma de desenhos (isoconcentrações)

Fonte: dos autores



As representações das plumas em planta e em perfil devem também possibilitar a avaliação da abrangência das mesmas, a ocorrência dos processos de transporte e processos de atenuação das concentrações. A execução de modelos de fluxo e transporte dos contaminantes pode ser adotada para subsidiar as análises de tendências e comprovar a eficiência das medidas de intervenção. Nestes casos, cada campanha de monitoramento deverá ser utilizada para atualizar ou recalibrar os modelos.

Cada campanha de monitoramento deverá ser consolidada por meio de um relatório técnico, contendo todas as informações de interesse que confirmem a manutenção das concentrações dentro das condições aceitáveis de riscos à saúde humana, ao meio ambiente e a outros bens a proteger. Ao final do ciclo de monitoramento, um relatório técnico deverá sumarizar todas as informações obtidas.

Deve ser dada uma atenção especial à análise de tendências, quanto à evolução das concentrações, principalmente para o processo conhecido como “*rebound*”, que consiste na reascensão das concentrações, após as ações de remediação terem sido realizadas. Este processo ocorre devido à existência de contaminantes remanescentes em fase residual ou em zonas de estagnação do aquífero, os quais não puderam ser remediados, e que voltam a se particionar por diferentes fenômenos de transporte no subsolo. Se o monitoramento e a análise de tendências indicarem um retorno das concentrações, e se estas persistirem acima das CMA's por mais de um monitoramento, será necessária uma revisão do plano de intervenção, podendo inclusive implicar na reativação dos sistemas de remediação. Nestes casos a área retorna aos processos de remediação.

Após a aprovação do órgão ambiental, deverá ocorrer o descomissionamento da área, passando a mesma a ser classificada como área reabilitada para o uso declarado (AR). Caso futuramente pretenda-se alterar o uso da área reabilitada, um novo monitoramento e uma nova avaliação de risco deverão ser executados de modo a comprovar sua aptidão perante as novas CMA's a serem calculadas.

REFERÊNCIAS

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: Cetesb, 2005. 586p..

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas da DD nº 103/2007/C/E**. São Paulo: Cetesb, 2007.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relação de áreas contaminadas e reabilitadas do Estado de São Paulo**. São Paulo: Cetesb, 2012. 14 p.

ENVIRONMENT AGENCY. **Mobilising nature's armoury: Monitored Natural Attenuation – dealing with pollution using natural processes**. Briston, UK: Environment Agency, 2004. Disponível em: <<http://cdn.environment-agency.gov.uk/scho0104bhnd-e-e.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2013.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. 2. ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1999. 500 p.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1979. 604 p.

KEELY, A. A.; KEELY, J. W.; RUSSELL, H. H.; SEWELL, G. W. **Monitored natural attenuation of contaminants in the subsurface: application**. [SI.]: Summer GWMR, 2001.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 59.263, de 05 de junho de 2013. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 6 jun. 2013.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Elsevier Science 2003. 352 p.

TINDALL, J. A.; KUNKEL, J. R.; ANDERSON, D. E. **Unsaturated zone hydrology for scientists and engineers**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.

USDE - U.S. Department of Energy. **Subsurface contaminant focus area: Monitored Natural Attenuation (MNA) – programmatic, technical, and regulatory issues**. Washington, DC.: U.S. Department of Energy / Pacific Northwest National Laboratory / U.S. Department of Energy, 2001.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **A citizen's guide to monitored natural attenuation.** Washington, DC.: Usepa, 1996. (EPA 542-F-12-014).

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **OSWER Directive 9200.4-17P:** use of monitored natural attenuation at superfund, rca corrective action, and underground storage tank sites. Washington, DC.: Usepa, 1999.

WIEDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, J. T. **Natural attenuation of fuel and chlorinated solvents in the subsurface.** New York: John Wiley & Sons, 1999b. 617 p.

WIEDEMEIER, T. H.; SWANSON, M. A.; MOUTOUX, D. E.; GORDON E. K.; WILSON, J. T.; WILSON, B. H.; KAMPBELL, D. H.; HAAS, P. E.; MILLER, R. N.; HANSEN, J. E.; CHAPELLE, F. H. **Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water.** Washington, DC.: Usepa, 1998. (EPA/600/R-98/128).

WIEDEMEIER, T. H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D. H.; MILLER, R. N.; JERRY E. HANSEN, J. E. **Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater.** San Antonio: Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks Air Force Base, 1999a.

Seção III

Planos de intervenção



12

Tomada de decisão e elementos técnicos para elaboração de planos de intervenção

Cláudia Echevengúá Teixeira, Sandra Lúcia de Moraes,
Alexandre Magno de Sousa Maximiano,
Abraham Sin Oih Yu e Rachel Horta Arduin

Nos últimos 40 anos, a tomada de decisão em áreas contaminadas vem sofrendo mudanças em nível mundial. Em meados da década de 1970 a abordagem era centrada em custos, mas na década seguinte o foco voltou-se para estudos de viabilidade tecnológica, seguida de uma abordagem baseada em risco nos anos 1990. As questões de sustentabilidade por sua vez, somente foram incorporadas na última década (ONBUWUYA et al., 2009; BAYER; FINKEL, 2006; POLLARD et al., 2004; 2008). Destaca-se o *The Sustainable Remediation Forum* (SURF), realizado em 2006 nos Estados Unidos, como um importante marco no diálogo sobre remediação sustentável entre os atores envolvidos na decisão e implantação de técnicas de remediação.

Remediação sustentável é definida pelo SURF como a técnica ou a combinação das técnicas de remediação considerando fatores ambientais, sociais e econômicos, para a escolha das alternativas de tratamento e contenção (BAYER; FINKEL, 2006). Quando se aborda apenas os fatores ambientais, o termo utilizado é remediação verde, que foi definida pela agência americana de proteção

ambiental (USEPA, 2012) como sendo a prática que considera todos os efeitos ambientais de uma remediação em cada fase do processo, e incorpora estratégias para maximizar o benefício ambiental da remediação. Ou seja, além de remover a massa de contaminantes a um nível aceitável, a carga ambiental associada ao consumo de recursos e emissões de poluentes das tecnologias de remediação em si será considerada na avaliação.

No Brasil, as iniciativas para avaliar as cargas ambientais associadas às tecnologias de remediação ainda são pouco expressivas, destacando-se os estudos realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT (TEIXEIRA et al., 2013; SANTOS, 2013; TEIXEIRA et al., 2012; CUNHA, 2012, CUNHA; RUIZ; TEIXEIRA, 2010a; 2010b). O tema de sustentabilidade em remediação de áreas contaminadas foi introduzido no Brasil por intermédio da Rede Latino Americana de Prevenção e Gestão de Sítios Contaminados [ReLASC] (www.relasc.org/) e do Fórum Brasileiro de Remediação Sustentável (<http://foresbr.wordpress.com/>).

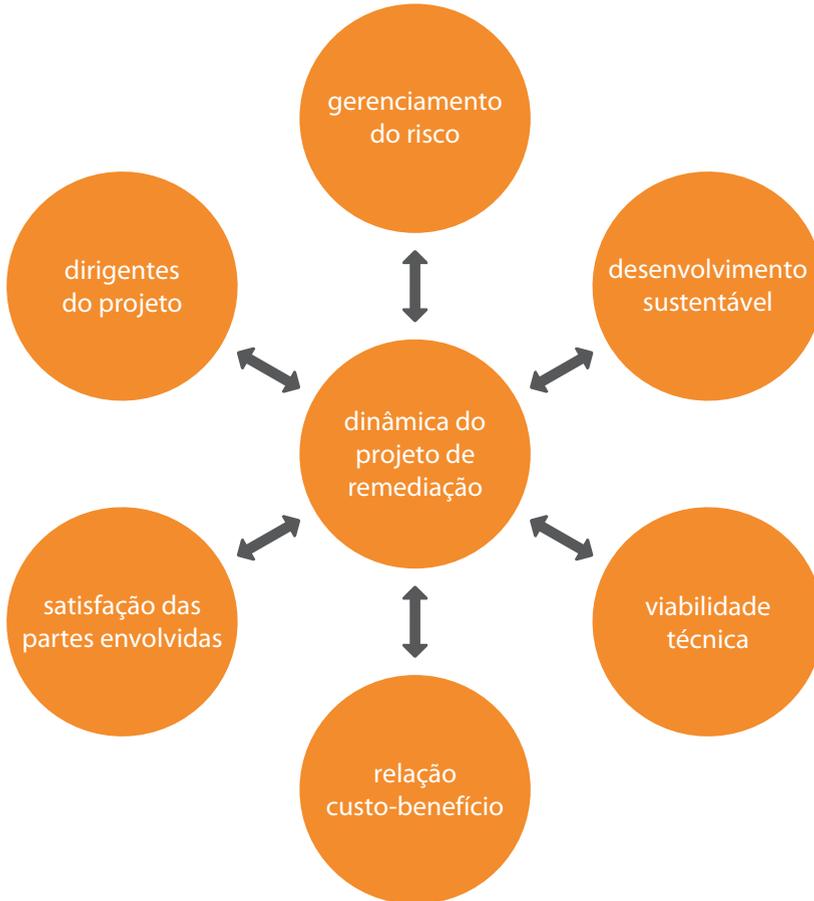
A elaboração de um plano de intervenção para reabilitação de áreas contaminadas envolve uma série de fatores que devem ser considerados na escolha das medidas a serem adotadas. Este processo de tomada de decisão deve ser realizado de forma clara e concisa, dentro de uma abordagem sistemática de avaliação e aplicação.

A Figura 1 apresenta os princípios gerais considerados para seleção de tecnologias de remediação, apresentada pelo grupo *Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies* (CLARINET), em seu relatório referente a uma revisão dos métodos de suporte à decisão para o gerenciamento de áreas contaminadas (BARDOS et al., 2002). Esses princípios norteadores incluem o gerenciamento do risco, a adequação e viabilidade técnica, a relação custo-benefício, os dirigentes do projeto, a satisfação das partes interessadas (*stakeholders*) e o desenvolvimento sustentável.

Onbuwuya et al. (2009) destaca que para a maioria dos países da Comunidade Europeia, os fatores chave na escolha das tecnologias são os dirigentes do projeto, o gerenciamento do risco e a viabilidade técnica-econômica. O envolvimento de todos os interessados na solução do problema é um aspecto crítico do processo de tomada de decisão, uma vez que, permitir contribuições de diferentes grupos, acarreta credibilidade ao processo e, portanto, uma maior aceitação (BONANO et al., 2000).

Figura 1 - Princípios gerais (dinâmicas) para seleção de tecnologias de remediação

Fonte: Adaptado de Bardos et al. (2002)



A elaboração de plano de intervenção, na concepção desse Guia, considera os critérios e conceitos da quantificação do risco à saúde humana (Capítulo 3), bem como as abordagens da teoria da decisão, dentro do princípio da tomada de decisão compartilhada e remediação sustentável.

Conforme a Seção I, nesse Guia, o plano de intervenção é o documento que apresenta a escolha do melhor conjunto de medidas de intervenção voltadas ao gerenciamento e minimização do risco à saúde humana em áreas contaminadas, selecionado em função da viabilidade técnica, econômica e ambiental.

1. PROCEDIMENTOS PARA AVALIAÇÃO DAS ALTERNATIVAS DE INTERVENÇÃO

Ao longo da última década, um grande número de alternativas de remediação foram desenvolvidas e otimizadas (Capítulo 5), sendo que a eficiência dessas tecnologias é dependente das características do(s) contaminante(s) e do local, de exigências regulatórias e limitações de custo (RAM et al., 1993).

Os responsáveis pela tomada de decisão são confrontados com o desafio de selecionar e implementar as tecnologias mais apropriadas para solucionar um caso de contaminação, em consonância com as exigências dos órgãos reguladores competentes. Para desenvolver, construir e operar uma tecnologia (ou combinação de tecnologias) que apresente viabilidade técnica, econômica e ambiental, faz-se necessário filtrar as tecnologias de remediação de modo a descartar aquelas inadequadas, dispendiosas e agressivas ao meio ambiente, selecionando apenas aquelas que melhor se adequam às características do local e do contaminante.

O processo de tomada de decisão, geralmente, engloba as seguintes fases: reconhecimento e definição do problema; identificação e desenvolvimento de soluções possíveis; avaliação e aplicação da solução escolhida; e monitoramento para comprovar que a opção escolhida ou conjunto de opções foi adequado.

Segundo Ram et al. (1993), muitas vezes as tecnologias de remediação são selecionadas por serem familiares e não porque são as mais indicadas e eficientes para um determinado local. A fim de que o processo de tomada de decisão baseie-se em critérios, sugere-se a elaboração de uma estrutura balizada em: (1) eficiência técnica; (2) exigências regulatórias locais; (3) viabilidade econômica; e (4) viabilidade ambiental.

O processo de desenvolvimento e avaliação de alternativas de solução em paralelo é amplamente conhecido como um funil de desenvolvimento (CLARK; WHEELWRIGHT, 1993). Na estratégia de funil, conforme exposto por Ding e Eliashberg (2002), o número de alternativas é gradualmente reduzido com o avançar das etapas, baseado em critérios pré-estabelecidos. A participação das partes interessadas (*stakeholders*) nessas decisões é importante, pois são eles que irão assumir a responsabilidade por essas escolhas.

O funil apresentado na Figura 2 retrata um caso em que há a necessidade de recomendar um plano de intervenção apropriado para uma determinada área contaminada. De acordo com a Figura 2, na fase inicial da tomada de decisão (pesquisa) são levadas em conta as conclusões obtidas na etapa de levantamento e estudo de viabilidade técnica de tecnologias capazes de reduzir ou conter a

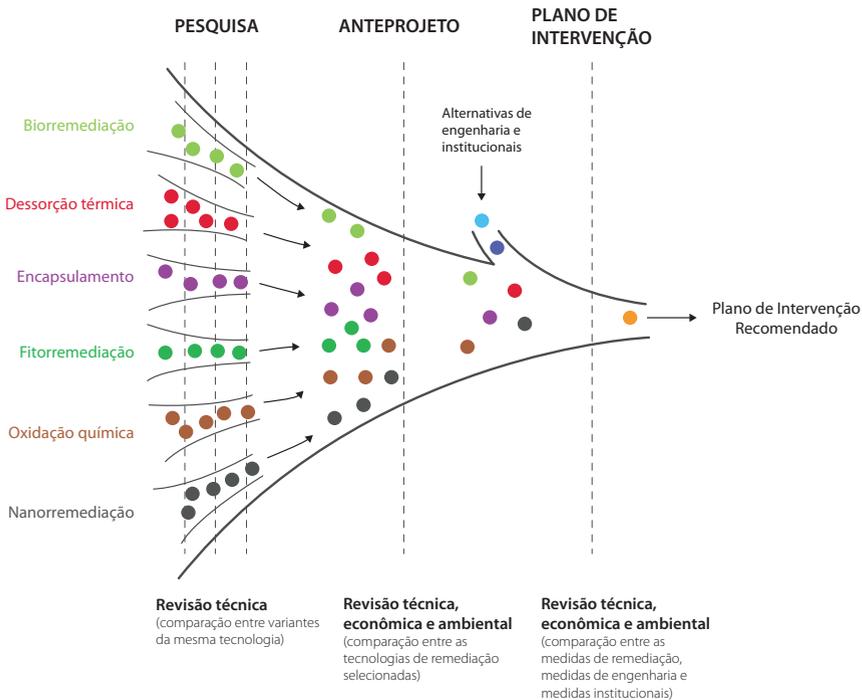
massa do contaminante, com base nas informações da área a ser reabilitada e em função do risco apresentado.

No exemplo dado, cinco rotas tecnológicas de remediação foram identificadas como capazes de reduzir a massa de contaminante, além de uma alternativa de contenção. Ressalta-se que cada rota tecnológica, apresenta variantes do método de aplicação. Nessa fase, as tecnologias são elencadas de acordo com a sua viabilidade técnica, que será abordada no item 1.1.1.

A fase seguinte, denominada anteprojeto, agrega os aspectos econômico (item 1.1.2) e ambiental (item 1.1.3) à tomada decisão, que levou em consideração a viabilidade técnica das tecnologias. Ainda nessa fase, devem ser consideradas e incorporadas as medidas institucionais e de engenharia que se fazem necessárias. Nessa fase, elege-se o plano de intervenção que será implementado. Vale lembrar que os diferentes tipos de alternativas não são mutuamente exclusivos. Ou seja, é comum que um plano de intervenção consista de uma combinação

Figura 2 - Funil para tomada de decisão

Fonte: elaborada pelos autores



de tipos de soluções.

Outro fator que deve ser levado em consideração refere-se ao fato de que muitas áreas podem requerer mais de uma alternativa de intervenção, dependendo da forma e do grau de contaminação presentes.

Partindo do exemplo apresentado no Quadro 1 e supondo que a área hipotética foi dividida em cinco sub-áreas, podem ser elaborados planos alternativos, considerando as cinco rotas tecnológicas de remediação por tratamento e uma de contenção, e as possíveis combinações dos tipos de alternativas para cada uma das cinco sub-áreas.

O Quadro 1 é uma representação dos planos de intervenção alternativos para uma das cinco sub-áreas, denominada sub-área K. O PI1 (Plano de Intervenção 1) é composto de ME1, MCI2 e fitorremediação (ovais). Outro possível plano de intervenção é o PI3, que só utiliza a tecnologia de dessorção térmica (retângulo). O número total de combinações aumenta com o número de alternativas em cada coluna do quadro. O uso do Quadro 1 não deve elencar todas as combinações; aliás, algumas podem não ser compatíveis. Mas a intenção é mostrar todas as possibilidades, de modo que os responsáveis pela tomada de decisão possam selecionar algumas combinações, de forma consciente, para uma avaliação mais cuidadosa.

A avaliação e, posteriormente, a seleção dos planos alternativos de intervenção para cada sub-área depende dos critérios pré-estabelecidos pelos *stakeholders*, como já foi mencionado. A definição desses critérios depende dos objetivos estabelecidos para a resolução do problema de contaminação. Algumas características desejáveis desses critérios são: abranger todos os objetivos; ser mensuráveis; ser facilmente entendidos pelos interessados; não haver superposições entre eles (KEENEY; GREGORY, 2005).

Na fase de elaboração de planos de intervenção, no âmbito do gerenciamento de áreas contaminadas, considera-se que os responsáveis pela elaboração do plano têm conhecimento dos anseios dos principais *stakeholders*, traduzidos nos seguintes macros critérios:

- redução de contaminação (eficácia);
- prazo para remediação (eficiência);
- custos de remediação;
- efeitos colaterais (impactos ambientais).

Quadro 1 - Planos alternativos de intervenção para a sub-área K

Fonte: elaborado pelos autores

Plano de intervenção (PI) para sub-área K	Medida de engenharia (ME)	Medida institucional (MCI)	Medidas de remediação - tratamento e contenção (MR)
PI 1	ME1	MCI1	Dessorção térmica
PI2	ME2		Biorremediação
PI3		ME3	MCI2
PI4	Não aplicável		Não aplicável
Monitorar		Encapsulamento	
		Nanorremediação	
			Não aplicável

Cada macro critério pode ser desdobrado em outros critérios. Por exemplo, os custos de remediação podem ser desdobrados em custos de investimento, custos de mobilização, custos de operação e de manutenção, custos de descomissionamento e custos de monitoramento da área pós-tratamento. Os efeitos colaterais podem ser desdobrados em diferentes aspectos e/ou categorias de impacto ambiental através da aplicação da Avaliação de Ciclo de Vida (ACV).

A avaliação dos planos de intervenção para a sub-área K, selecionada a partir do Quadro 1, pode ser organizada na forma apresentada na Tabela 1, utilizando os critérios desenvolvidos anteriormente. Na Tabela 1, considera-se que a avaliação deve ser realizada para os “n” planos selecionados. Esses dados incluem viabilidade técnica (redução de contaminantes e prazos), os custos de remediação e os efeitos colaterais estimados pela Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) de cada plano de intervenção.

Tabela 1 - Avaliação dos planos de intervenção para a sub-área K

Fonte: elaborado pelos autores

	Plano de intervenção				
	K ₁	K ₂	K ₃	K _n
Viabilidade técnica (eficiência)					
Viabilidade econômica (Custos de remediação)					
Viabilidade ambiental (ACV)					

A avaliação dos planos de intervenção tem o objetivo de identificar o melhor deles. Isso pode ser realizado de várias maneiras de acordo com a teoria e a Tecnologia de Utilidade com Atributos Múltiplos - MAUT (KEENEY; RAIFFA, 1993).

Uma maneira é a análise de dominância: identificar um plano que é inferior ao outro em todos os critérios. Nesse caso, esse último pode ser descartado. Esse processo pode eliminar vários planos inferiores ou até identificar um que é superior a todos os outros.

Outra maneira de comparar os planos é atribuir pesos para cada critério e assim determinar uma nota que é uma ponderação dos critérios para cada plano. O plano que alcançar a melhor nota será recomendado para a implantação. A definição de pesos geralmente resulta de um processo de discussão em grupo, mas existem softwares que podem apoiar esse tipo de discussão (CLEMEN; REILLY, 2004).

A equação de ponderação a seguir formaliza essa comparação, atribuindo pesos para cada critério:

$$N_{kj} = a_1 \cdot f_1(R_{kj}) + a_2 \cdot f_2(C_{kj}) + a_3 \cdot f_3(P_{kj}) + a_4 \cdot f_4(E_{kj})$$

onde, utilizando o exemplo da Tabela 1:

k é a área contaminada;

j é o plano de intervenção, com $j = k_1; k_2; \dots; k_n$

a_i , $i = 1, 2, 3$ e 4 , é o peso para cada critério, sendo $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1$;

R_{kj} é a redução de contaminação (%) aplicando o plano de intervenção j na área k ;

C_{kj} é o custo de remediação, em valores monetários, aplicando o plano de intervenção j na área k ;

P_{kj} é o prazo para remediação (dias ou meses) aplicando o plano de inter-

venção j na área k ;

E_{kj} é o indicador de efeitos colaterais (ACV) aplicando o plano de intervenção j na área k ;

$f_1(R_{kj})$ é uma função de normalização para os valores de redução de contaminação, com $f_1(\text{pior } R_{kj}, \text{ de todos } k \text{ e } j) = 0$ e $f_1(\text{melhor } R_{kj}, \text{ de todos } k \text{ e } j) = 100$, e o f_1 para um valor intermediário de R_{kj} pode ser obtido proporcionalmente (regra de três). Essa normalização deve também ser realizada para $f_2(C_{kj})$, $f_3(P_{kj})$ e $f_4(E_{kj})$.

A faixa de variação de $f_i()$ de 0 até 100 é uma prática comum, mas arbitrária. A razão dessa normalização é evitar, por exemplo, a ponderação de porcentagem (no caso de redução de contaminação) contra o prazo (o prazo para remediação pode variar de alguns dias até milhares de dias).

A definição dos pesos (a_i , $i = 1, 2, 3$ e 4) deve ser feita pelos *stakeholders* através de um processo de negociação em grupo. Existem vários métodos para facilitar essa discussão ou negociação. Por exemplo, um dos procedimentos envolve as seguintes etapas: a) cada *stakeholder* define os seus a_i , $i = 1, 2, 3$ e 4 , de acordo com o seu julgamento; b) os resultados são tabulados e apresentados para todos; c) cada *stakeholder* deve justificar a sua atribuição de pesos; d) repetir as etapas a, b e c até uma convergência aceitável. A presença de um facilitador hábil é importante nesse tipo de discussão.

1.1. Estudo de viabilidade

O estudo de viabilidade refere-se à avaliação dos macro critérios da Tabela 1 (viabilidade técnica, viabilidade econômica, prazo para remediação e impacto ambiental) que serão detalhados a seguir. A escolha da melhor alternativa será pautada nesses critérios e, ao final da avaliação, a tecnologia que apresentar melhor eficiência técnica (maior taxa de degradação), menor custo e menor impacto ambiental (ACV), seguirá para a etapa de dimensionamento e projeto executivo.

1.1.1. Viabilidade técnica

Os critérios técnicos adotados para avaliação da eficiência e comparação de desempenho de tecnologias de remediação dependem do tipo aplicado, ou seja, de contenção ou de tratamento.

- As tecnologias de remediação por contenção são aplicadas apenas quando:
- os contaminantes presentes na área apresentam baixa mobilidade e de-

gradabilidade em curto prazo;

- a análise técnica, econômica e financeira comprovem a inviabilidade da solução de remoção de massa (Decreto n° 59.263, SÃO PAULO, 2013).

A preferência é sempre dada para tecnologias que promovam o tratamento (descontaminação). No Estado de São Paulo, nos casos em que a aplicação de tecnologias de contenção é autorizada pelo órgão ambiental competente, são exigidas garantias técnicas do funcionamento dos sistemas por um período de 30 anos, por meio de monitoramento regular durante todo o período.

Uma vez selecionadas as tecnologias de remediação (conforme descrito no Capítulo 5), estas são avaliadas tecnicamente por meio da execução de estudos em escala de bancada, modelo físico e/ou piloto de campo, em condições que representem da melhor forma possível a área contaminada. Idealmente, todas essas escalas de testes devem ser realizadas; no entanto, muitas vezes a realização de testes piloto de campo não é possível devido a limitações físicas, de tempo ou financeiras. Nesse caso, devem ser adotados os resultados dos estudos de bancada, sendo desejável o desenvolvimento de modelo físico para simulação das condições de campo em laboratório. Devem também ser adotados fatores de segurança restritivos para o dimensionamento final da alternativa de intervenção (engenharia ou remediação).

Em se tratando de tecnologias que promovam a remediação por meio da redução da massa do contaminante, uma vez realizados os testes nas escalas descritas anteriormente, é fundamental a avaliação comparativa de eficácia e eficiência dos métodos empregados.

A eficácia é dada pela capacidade do método de degradar o contaminante, conseqüentemente reduzindo ou eliminando a sua massa; ou seja, é a relação de redução do contaminante antes e após o tratamento, em porcentagem. Quanto menor o percentual residual de contaminante na matriz, maior a eficácia do método.

Para a medida da eficiência são necessários monitoramentos da redução da massa dos contaminantes, em tempos pré-determinados. Deve-se levar em consideração que as tecnologias avaliadas terão como objetivo a redução de massa de uma ou mais substâncias químicas de interesse em um determinado compartimento do meio físico em uma unidade de tempo. Essa redução tem como objetivo atingir as concentrações máximas aceitáveis ou padrões legais aplicáveis, segundo um cenário de exposição previamente definido na etapa de avaliação de risco à saúde humana, em função do tempo.

Para exemplificar esses conceitos, considere a avaliação da aplicação de cinco tecnologias de remediação (oxidação química: Fenton, nanorremediação: Fe^0 , biorremediação: bioestimulação, fitorremediação e dessorção térmica: condução). A tecnologia empregada deverá ser capaz de degradar um contaminante organoclorado presente no solo, na ordem de 120 mg/kg e atingir a CMA de 6 mg/kg (5% de 120 mg/kg), ou seja, é necessário reduzir 95% da massa de contaminante. A Tabela 2 apresenta o resultado obtido após o tratamento em tempos variados.

Tabela 2 - Redução de massa de contaminante orgânico

Fonte: elaborado pelos autores

Tecnologia de remediação	Eficácia (%)	Tempo (dias)
Dessorção térmica	100	10
Biorremediação	95,2	70
Nanorremediação	95,4	180
Oxidação química	55,5	180
Fitorremediação	45,2	190

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que todas as tecnologias avaliadas são capazes de degradar o contaminante presente na amostra avaliada. No entanto, a eficácia dos métodos varia de 45 a 100% nos tempos avaliados em cada tecnologia. Entre as cinco tecnologias, três atingiram a redução desejada (95%). As tecnologias de biorremediação e nanorremediação atingiram níveis de eficácia muito próximos entre si. O método mais eficaz, nesse caso, é o de dessorção térmica, enquanto que o menos eficaz é o de fitorremediação, seguido do método de oxidação química. Vale ressaltar que, mesmo em tempos longos de avaliação, as tecnologias de oxidação química e fitorremediação não atingiram o nível de redução de massa estipulado, que foi de 95%. Nesse caso, tem-se a opção de continuar o monitoramento por mais tempo, caso seja possível, ou então, descartar as tecnologias já nesta fase.

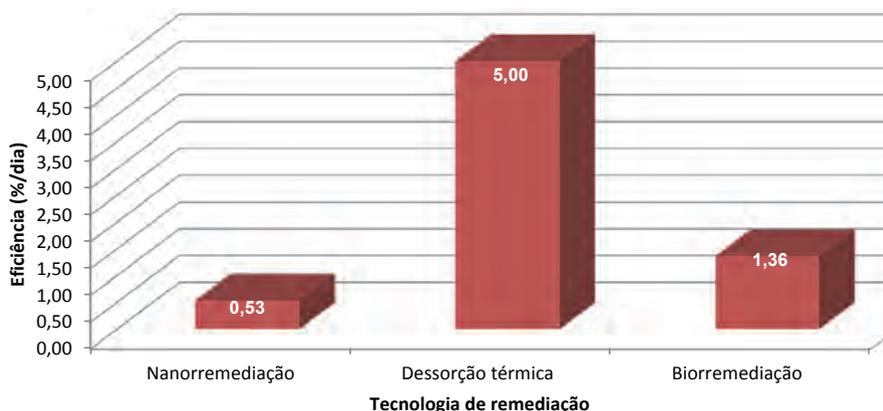
Caso mais de uma tecnologia tenha atingindo o nível de redução de massa pré-estabelecido, estas podem ser comparadas em termos de eficiência.

A eficiência é dada pela razão entre o percentual de massa de contaminante removido e o tempo de tratamento demandado pela técnica, aqui denominado taxa de degradação. Quanto maior a taxa de degradação, mais eficiente

é a técnica. A Figura 3 ilustra esse conceito, com base na avaliação hipotética já apresentada. No caso exemplificado, apenas as tecnologias que atingiram o nível desejado de redução de massa do contaminante foram avaliadas quanto à eficiência da técnica.

Figura 3 - Eficiência das tecnologias de remediação avaliadas

Fonte: elaborado pelos autores



Considerando a Figura 3, no caso da avaliação de eficiência da técnica, na qual se considerou o tempo de tratamento realizado em cada tecnologia, é possível verificar que a dessorção térmica se mantém tecnicamente como o melhor método a ser aplicado, dado que atingiu maior eficácia em um tempo mais curto. No entanto, o resultado de eficiência da tecnologia de biorremediação aparece em segundo lugar, distanciando-se expressivamente da eficiência da nanorremediação. Tal fato se deve à grande diferença de tempo exigida por ambos os métodos para atingir o mesmo nível de redução de massa do contaminante, da ordem de 95% (Tabela 2).

A etapa seguinte do processo é avaliar as tecnologias nos macro critérios de viabilidade econômica e viabilidade ambiental (ACV).

1.1.2. Viabilidade econômica

Os critérios econômicos para comparação de desempenho das tecnologias de remediação e de medidas de engenharia devem ser adotados para cada uma das etapas do processo de reabilitação da área contaminada, ou seja, implanta-

ção, operação, monitoramento e descomissionamento. Os custos associados à alocação de mão-de-obra, equipamentos, insumos, análises químicas, destinação de resíduos, licenças, ou quaisquer outros itens que possam influenciar economicamente no projeto devem ser considerados. Sempre devem ser destacadas as unidades de medida do item de custo, o custo unitário do item, a quantidade necessária e seu custo total (custo do item x quantidade necessária).

Na etapa de implantação devem ser considerados os custos envolvidos na aquisição, transporte e montagem dos equipamentos e de todos os elementos que componham a alternativa de remediação (tanques, vasos de vácuo, reatores, bombas, entre outros) ou de engenharia que está sendo avaliada. Os custos com a mobilização do canteiro de obra, terraplenagem, escavação, instalação de linhas, poços de injeção ou extração, topografia e toda obra de engenharia civil, devem compor o custo de implantação. A mão-de-obra necessária para a implantação do projeto também deve ser considerada, tendo em vista a quantidade de horas necessárias para execução dessa etapa da alternativa de remediação ou de engenharia, destacando o custo unitário da hora de cada profissional envolvido. Custos com locação de veículos, consumo de combustível, hospedagem e outros itens operacionais de logística devem ser considerados.

Na etapa de operação devem ser considerados os custos necessários para que a técnica de remediação ou de engenharia seja operada com o objetivo de atingir as metas previamente estabelecidas na avaliação de risco à saúde humana. Por exemplo:

- metas de controle e eliminação da exposição, como contenção hidráulica de uma pluma de contaminação em fase dissolvida na água subterrânea;
- impermeabilização de piso para evitar o contato direto com solo superficial contaminado;
- metas para mitigação do risco pela redução de massa de contaminantes presentes em fase dissolvida por oxidação química *in situ*.

Em todos os casos, a composição dos custos dessa etapa deve considerar mão-de-obra, logística operacional (translado, carro, combustível, hospedagem, entre outros), análises químicas e insumos necessários para operação. No item de custo de insumos devem ser destacados os produtos químicos, carvão ativado, energia elétrica, e quaisquer outros itens que serão utilizados para que a técnica de remediação ou engenharia atinja a eficiência e eficácia descritas no item I.I.I.

Na etapa de monitoramento devem ser destacados os custos com mão-de-obra, logística e análises químicas necessárias para execução adequada do moni-

toramento da eficiência da medida de remediação ou engenharia a ser avaliada. Caso haja necessidade da ampliação da rede de poços de monitoramento ou execução de sondagens para coleta de solo, todos os custos dos serviços de campo devem estar previstos nesta etapa.

Os custos envolvidos na etapa de descomissionamento estão relacionados, principalmente à mão-de-obra necessária para execução desta etapa, a logística operacional e a destinação dos resíduos finais provenientes das instalações físicas desmontadas e resíduos gerados ao final do processo. É fundamental considerar que, ao final da operação de uma medida de remediação ou de engenharia, os equipamentos e materiais da instalação estarão provavelmente contaminados e necessitarão de destinação adequada. Como exemplo, pode-se citar uma manta de polietileno de alta densidade (PEAD) utilizada para montar uma biopilha, ou as linhas de extração de um sistema de bombeamento, ou o carvão ativado utilizado em um filtro. Tudo isso deverá ser desmobilizado e destinado adequadamente dentro da legislação ambiental vigente.

Como os custos dessas etapas serão realizados ao longo do tempo de execução, é importante utilizar um indicador para correção monetária. Um critério bastante utilizado é converter os custos para dólar, e este serve como indexador: os valores serão ajustados em função da variação do dólar no tempo. Outra opção, caso um indexador não seja utilizado, é apresentar a data das estimativas orçamentárias quando dos levantamentos dos custos. Isto ajudará para fins de correção monetária com o tempo.

A Tabela 3 apresenta um exemplo de composição de custos para medida de remediação utilizando nanorremediação.

Tabela 3 - Exemplo de composição de custos

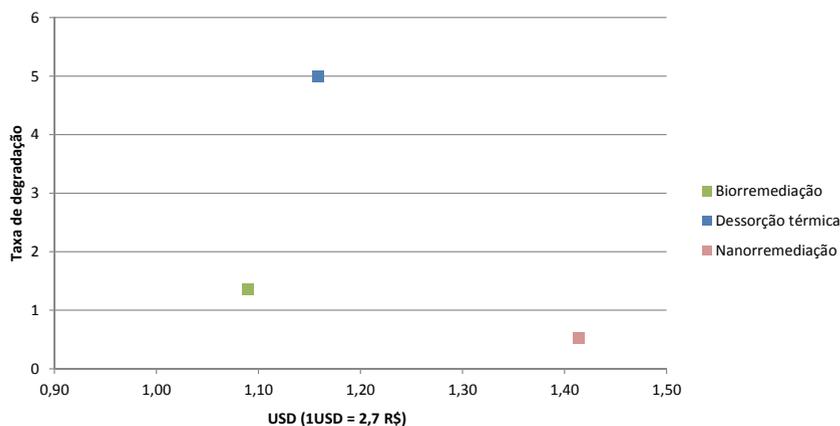
Fonte: elaborado pelos autores

					R\$	3.819.175,26
ITENS DE PROJETO		UNIDADE	CUSTO UNITÁRIO	QUANTIDADE	CUSTO	
1 SERVIÇOS DE CAMPO					R\$	567.880,00
1.1	Gerente de projeto pleno	h.h.	R\$ 120,00	832	R\$	99.840,00
1.2	Coordenador de campo	h.h.	R\$ 95,00	1504	R\$	142.880,00
1.3	Analista ambiental pleno (PNS)	h.h.	R\$ 80,00	680	R\$	54.400,00
1.4	Analista ambiental junior (PNS)	h.h.	R\$ 60,00	1504	R\$	90.240,00
1.5	Engenheiro projetista pleno	h.h.	R\$ 90,00	320	R\$	28.800,00
1.6	Engenheiro de segurança	h.h.	R\$ 80,00	40	R\$	3.200,00
1.7	Técnico de segurança	h.h.	R\$ 30,00	368	R\$	11.040,00
1.8	Técnico ambiental	h.h.	R\$ 30,00	1120	R\$	33.600,00
1.9	Operador do sistema	h.h.	R\$ 40,00	2080	R\$	83.200,00
1.10	Tecnico em amostragem	h.h.	R\$ 30,00	376	R\$	11.280,00
1.11	Auxiliar de amostragem, instalação e sondagem	h.h.	R\$ 25,00	376	R\$	9.400,00
2 ITENS DE PROJETO & MOBILIZAÇÃO					R\$	107.060,00
2.1	Carro de passeio	Diária	R\$ 149,00	690	R\$	102.810,00
2.2	Carro utilitário	Diária	R\$ 77,27	0	R\$	-
2.3	Carro utilitário L200	Diária	R\$ 125,00	10	R\$	1.250,00
2.4	Topografia e georreferenciamento	vb.	R\$ 1.000,00	3	R\$	3.000,00
2.5	Amostragem de solo para parametros geotécnicos	amostra	R\$ 100,00	0	R\$	-
2.6	Amostragem de solo para análise laboratorial microbiológica	km	R\$ 355,00	0	R\$	-
2.7	Quilometragem	km	R\$ 0,99	70000	R\$	69.300,00
3 ITENS ESPECÍFICOS POR TECNOLOGIA					R\$	3.144.235,26
3.1 ITENS DE PROJETO					R\$	257.379,26
3.1.1	Instalações mecânicas	vb.	-	20,00%	R\$	72.501,20
3.1.2	Instalações elétricas	vb.	-	0,00%	R\$	-
3.1.3	Tubulações	vb.	-	13,00%	R\$	47.125,78
3.1.4	Instrumentação	vb.	-	13,00%	R\$	47.125,78
3.1.5	Escavação	vb.	-	15,00%	R\$	54.375,90
3.1.6	Terceiros	vb.	-	10,00%	R\$	36.250,60
3.2 INSUMOS					R\$	2.178.750,00
3.2.1	Partículas de ferro	Kg	R\$ 14,50	147000	R\$	2.131.500,00
3.2.2	Energia elétrica	Kw.h	R\$ 0,24	0	R\$	-
3.2.3	Combustível	L	R\$ 3,00	0	R\$	-
3.2.4	Água	m3	R\$ 50,00	945	R\$	47.250,00
3.3 ANÁLISES QUÍMICAS					R\$	345.600,00
3.3.1	Amostragem de solo para análise laboratorial cromatográfica	amostra	R\$ 1.200,00	288	R\$	345.600,00
3.4 EQUIPAMENTOS					R\$	362.506,00
3.4.1	Agitadores	UNIDADE	R\$ 3.900,00	2	R\$	7.800,00
3.4.2	Bomba de injeção	UNIDADE	R\$ 8.800,00	1	R\$	8.800,00
3.4.3	Bomba de transferência	UNIDADE	R\$ 3.093,00	2	R\$	6.186,00
3.4.4	Gerador	UNIDADE	R\$ 50.000,00	1	R\$	50.000,00
3.4.5	Container	Meses	R\$ 330,00	6	R\$	1.980,00
3.4.6	Tanque de agitação	UNIDADE	R\$ 3.870,00	2	R\$	7.740,00
3.4.7	Geoprobe	UNIDADE	R\$ 280.000,00	1	R\$	280.000,00

A Figura 4 apresenta os custos calculados para aplicação das tecnologias de remediação avaliadas, considerando a sub-área K do exemplo descrito nesse capítulo.

Figura 4 - Custos de aplicação de tecnologias de remediação na sub-área K

Fonte: elaborado pelos autores



Em relação aos custos calculados, a tecnologia de biorremediação foi a que apresentou o menor valor, seguida da dessorção térmica.

Para continuar o processo de escolha, deve-se proceder a etapa de avaliação de viabilidade ambiental.

1.1.3. Viabilidade Ambiental

Conforme apresentado no início desse capítulo, a variável ambiental tem sido considerada no processo de tomada de decisão em tecnologias de remediação, visando identificar e medir os aspectos e impactos ambientais associados aos processos de remediação (LESAGE et al., 2007; DIAMOND et al., 1999; BEINAT; NIJKAMP, 1997).

As técnicas de remediação podem durar um longo período de tempo e são responsáveis pelo consumo de recursos naturais, emissão de gases e efluentes, geração de resíduos, entre outros (TEIXEIRA et al., 2012). Ou seja, os efeitos secundários do próprio processo de descontaminação no meio ambiente e na saúde humana são também importantes aspectos a serem considerados quando da definição das tecnologias de remediação (BEINAT; NIJKAMP, 1997).

Dentre os métodos que vêm sendo utilizados, visando avaliar e aplicar tecnologias de remediação com menores impactos ambientais destaca-se a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV). Cunha (2012) e Teixeira et al. (2012) realizaram um levantamento da aplicação da ACV para avaliar tecnologias de remediação por meio de uma revisão sistemática. Trinta e sete estudos foram localizados, entre 1997 e 2011 e destes, treze estudos foram aplicados para auxiliar a tomada de decisão para diferentes áreas contaminadas pelo mundo (Canadá, Dinamarca, Alemanha, Estados Unidos).

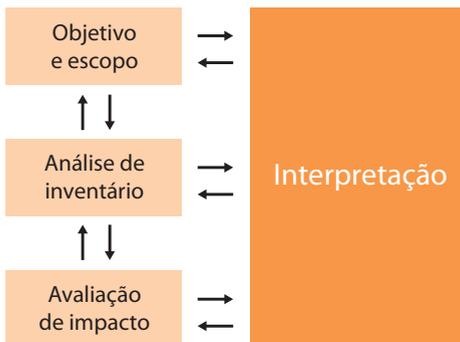
O *The Capital Region Of Denmark Environmental Department* (2011) publicou um guia com interface em planilha eletrônica, intitulado “*Remediation Strategy for Soil and Groundwater pollution (REMS) - Decision Support Tool*” em que a ACV é o método utilizado para estabelecer o consumo de recursos e os impactos ambientais das diferentes alternativas de remediação elencadas no processo de tomada de decisão.

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é um método que permite compilar os fluxos de massa e de energia, de entrada e saída, e avaliar os potenciais impactos ambientais associados a um produto, processo ou serviço ao longo de todo o seu ciclo de vida (ABNT, 2009a). No Brasil, esse método está atualmente descrito pelas normas NBR ISO 14040 – Gestão Ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura (ABNT, 2009a) e pela NBR ISO 14044 - Gestão Ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Requisitos e orientações (ABNT, 2009b).

Um estudo de ACV é composto de quatro etapas, conforme apresentado na Figura 5, sendo estas iterativas, ou seja, interligadas e constantemente reavaliadas durante o estudo.

Figura 5 - Etapas da ACV segundo a Norma NBR ISO 14040

Fonte: adaptado pelos autores com dados da ABNT (2009a)

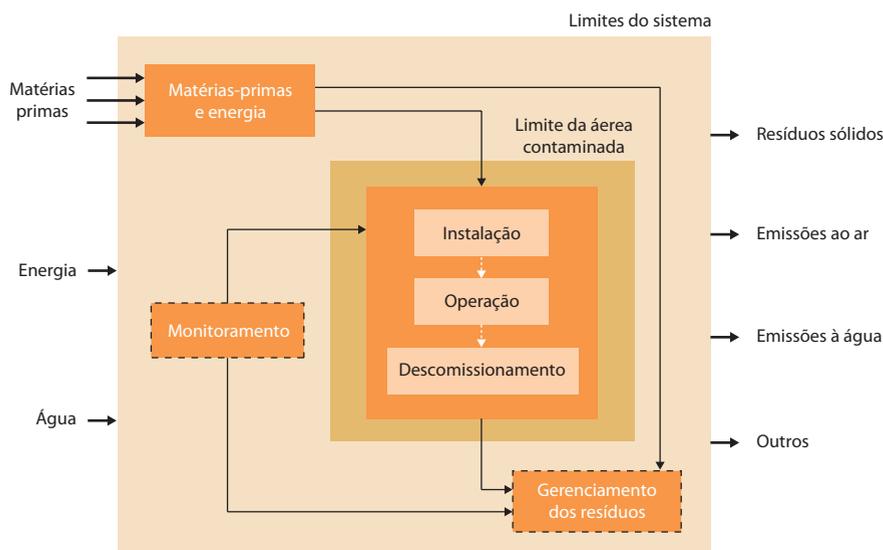


Conforme apresentado na norma NBR ISO 14040 (ABNT, 2009a), na primeira etapa da ACV, denominada objetivo e escopo, define-se a finalidade e a abrangência do estudo, bem como parâmetros decisivos para as demais etapas, tais como sistema de produto (conjunto de unidades de processo, conectadas em termos de fluxo de material e energia, que realiza uma ou mais funções definidas); unidade funcional (desempenho quantificado de um sistema de produto para utilização como unidade de referência); fronteira do sistema (conjunto de critérios que especificam quais processos elementares fazem parte do sistema de produto) e fluxo de referência (medidas das saídas de um dado sistema de produto, requeridas para realizar a função expressa pela unidade funcional).

A Figura 6 apresenta um sistema de produto e fluxos de entrada e saída de uma tecnologia de remediação hipotética. A ACV de tecnologias de remediação contempla os estágios (etapas) e subestágios (etapas intermediárias do processo) que na Figura 6 estão representadas como sendo as etapas de instalação, operação, descomissionamento e monitoramento. A etapa do monitoramento localizada no retângulo pontilhado e fora dos limites da área contaminada, representando que esta ação não é contemplada no estudo e que o processo não acontece completamente dentro dos limites da área. Para o funcionamento de cada etapa

Figura 6 - Sistema de produto e fluxos de entrada e saída de uma tecnologia de remediação hipotética

Fonte: adaptado pelos autores com dados de Diamond et al. (1999)



do processo, têm-se as entradas representadas na Figura 6 como matérias-primas, água e energia, e as saídas de emissões ao ar, solo e água, resíduos e liberação de calor.

A ACV pode ser aplicada tanto de forma prospectiva, como instrumento de apoio à tomada de decisão, quanto retrospectiva, com a finalidade de avaliar cargas ambientais de produtos e serviços já implantados (WENZEL; HAUSCHILD; ALTING, 1997). O objetivo de ACV em tecnologias de remediação pode também ser prospectivo, com finalidade de suportar decisões ou retrospectivo, para avaliar uma ou mais tecnologias de remediação (CUNHA, 2012). A unidade funcional dos estudos de ACV aplicados à tecnologia de remediação baseia-se em um montante de solo e/ou aquífero contaminado, uma concentração alvo de contaminação a ser atingida, e um determinado tempo de remediação (TOFFOLETTO; DESCHÊNES; SAMSON, 2005). O Quadro 2 apresenta três exemplos de unidades funcionais aplicadas a tecnologias de remediação.

Quadro 2 - Exemplo de unidade funcional aplicada à tecnologias de remediação

Fonte: elaborado pelos autores

Processos de remediação (contaminantes)	Unidade funcional	Autor
1. Biorremediação e oxidação química (diesel)	Remediar uma área de 480 m ² contaminado com 375 m ³ de diesel e atingir o limite de 700 mg.kg ⁻¹ em solo (Critério Quebec para solo tipo B) considerando um limite de detecção de C10-C50 em água potável, águas subterrâneas e superficiais de 0,1 mg.L ⁻¹	Cadotte, Deschênes e Samson (2007)
2. Descloração redutiva forçada; dessorção térmica <i>in situ</i>; escavação, tratamento e disposição <i>off site</i> (percloroeteno e tricloroeteno)	Estudo comparativo para tratamento de 700 m ³ de solo contaminado, visando à remoção de 98 % da massa de contaminante dentro deste volume Essa meta de remediação foi estabelecida, uma vez que reduz a descarga de contaminante na água subterrânea o suficiente para assegurar que o critério de qualidade das águas subterrâneas Dinamarquês (1 µg.L ⁻¹) para etenos clorados não seja excedido. O prazo para monitoramento é irrestrito, a fim de medir os impactos a curto e a longo prazo	Lemming et al. (2010)
3. Oxidação química (tetracloroeteno, tricloroeteno e 1,1,2,2-tetracloroetano)	Tratamento da água subterrânea da região de um lençol freático localizado numa área de 24.000 m ² , com profundidade entre 0,9 e 5,0 metros, com um fator de redução da concentração de 45 para o 1,1,2,2 tetracloroetano, 590 para o tetracloroeteno e para o tricloroeteno, em 2 anos	Teixeira et al. (2013)

A segunda etapa da ACV, denominada Análise de Inventário do Ciclo de Vida (ICV), compreende a coleta e sistematização dos dados de entrada e saída do sistema em estudo (Figura 6). Cunha (2012) ressalta que:

“Os principais aspectos ambientais a serem inventariados estão relacionados ao consumo de água para a mistura com agentes remediadores e lavagem dos equipamentos, a energia consumida no transporte de pessoas, equipamentos e insumos, a energia consumida nas operações na área como diesel e gasolina para o funcionamento dos motores para mistura e injeção dos agentes químicos ou biológicos, gerador de energia para agentes térmicos, o consumo de insumos como areia, bentonita e cimento para construção de poços de injeção e monitoramento, agentes remediadores e diversos insumos e as emissões ao ar pelos motores, particulados e subprodutos dos distintos processos, à água e ao solo pela injeção dos agentes, limpeza dos equipamentos, e subprodutos dos processos”.

A Tabela 4 apresenta alguns aspectos ambientais de inventário para dessorção térmica, nanorremediação e biorremediação. As quantidades das matérias-primas, energia, resíduos, entre outros é função da unidade funcional estabelecida e dos fluxos de referência. Ressalta-se que esta tabela é ilustrativa e os detalhamentos dos inventários dependem da variante da tecnologia adotada e do contaminante.

Destaca-se que para cada dado de entrada e saída tem-se atrelado a eles uma série de outros dados associados ao ciclo de vida em si do material, da fonte de energia, entre outros. Por exemplo, quando se consome uma quantidade de energia, tem-se associada a ela sua produção, que acaba sendo computado e desdobrando em uma série de outras matérias-primas, insumos e emissões. Para tanto, têm-se as chamadas bases de dados para inventário de ACV. Uma base de dados conhecida e que já dispõe de dados brasileiros, como a matriz energética, é a ECOINVENT (2013; FRISCHKNECHT; JUNGBLUTH, 2007).

Assim, o Inventário do Ciclo de Vida (ICV) envolve todos os fluxos correspondentes a uma dada unidade funcional do sistema em estudo e são contabilizados para o ciclo de vida do processo ou do produto. Desse inventário resulta uma grande quantidade de dados numéricos que, para serem manipuláveis e interpretáveis, têm de ser agrupados por meio de fatores de equivalência ou caracterização na fase seguinte, que é a Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (AICV). A Figura 7 apresenta as sub-etapas da AICV.

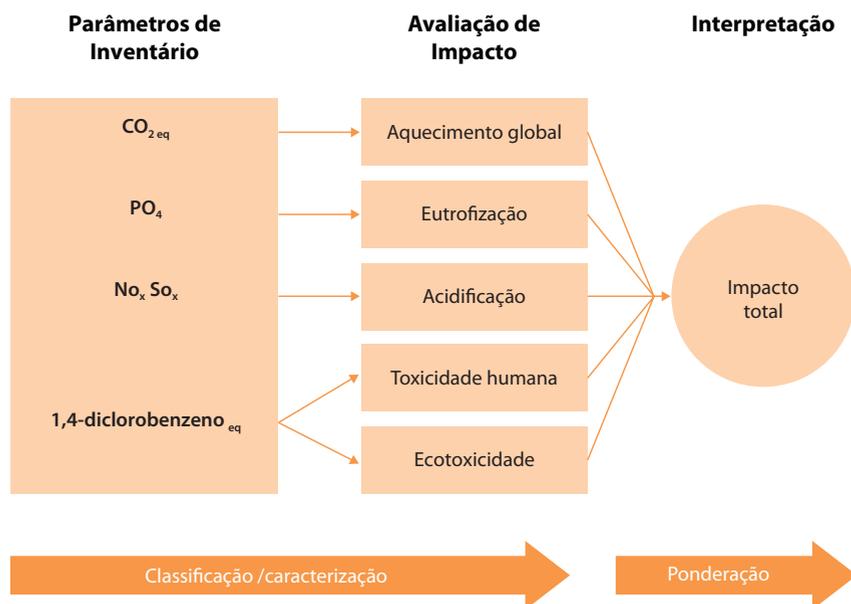
Tabela 4 - Dados de entrada e saída para elaboração de inventário de ACV aplicado à tecnologias de remediação

Fonte: elaborado pelos autores

Dados	Unidade	Tecnologias		
		Dessorção Térmica	Nanorremediação	Biorremediação
Entradas				
1. Materiais				
Amostrador descartável	Massa	x	x	x
Manta de polietileno de alta densidade	Massa	x	x	x
Plástico bolha	Massa	x	x	x
Vidraria	Massa	x	x	x
Registros de esfera	Massa	x	x	x
Tubo liso (PVC)	Massa	x	x	x
Tubo filtro (PVC)	Massa	x	x	x
Bentonita	Massa	x	x	x
Cimento	Massa	x	x	x
Areia	Massa	x	x	x
Pré-filtro	Massa	x	x	x
Carvão ativo	Massa	x		
2. Reagentes				
Nanopartículas de ferro	massa		x	
Nutrientes (NPK)	massa			x
3. Água				
Água para mistura	volume		x	x
Água para lavagem	volume	x	x	x
4. Energia				
Combustível (gasolina)	volume	x	x	x
Combustível (diesel)	volume	x	x	x
Energia elétrica	kWh	x		
Saídas				
Efluentes	volume		x	x
Resíduos no solo	massa		x	x
Emissões atmosféricas	volume	x	x	x
Embalagens	massa	x	x	x

Figura 7 - Abordagem da AICV

Fonte: adaptado pelos autores de Bovea e Gallardo (2006)



Na AICV, os dados coletados no inventário de ciclo de vida devem ser correlacionados às categorias de impacto, e para tanto é necessária a seleção e aplicação de um dos métodos de AICV internacionalmente reconhecidos e tecnicamente validados. Em linhas gerais, estes métodos dividem-se em *midpoint* e *endpoint*, e diferenciam-se na forma de abordagem e na amplitude de suas categorias de impacto (THRANE; SCHMIDT, 2006). Os métodos de ponto médio (*midpoint*) envolvem categorias de impacto, tais como aquecimento global, potencial de depleção da camada de ozônio, potencial de acidificação, potencial de eutrofização, ecotoxicidade e toxicidade humana (Figura 7), entre outros. Os métodos de ponto final (*endpoint*) baseiam-se em estudos epidemiológicos para determinar a nocividade das substâncias emitidas. São categorias mais amplas como saúde humana, recursos naturais e qualidade dos ecossistemas (TEIXEIRA, 2012). Os métodos EDIP97 e CML são exemplos de métodos *midpoint*, e o Eco-Indicator 99 de método *endpoint*. Por sua vez, existem também métodos que trabalham com categorias *midpoint* e *endpoint*, tal como o ReCiPe.

A Tabela 5 apresenta algumas categorias de impacto e unidades de referência utilizadas pelo método EDIP (WENZEL; HAUSCHILD; ALTING, 1997a; 1997b). As categorias são variáveis de acordo com o método de AICV selecionado, bem como os fatores de caracterização. A fim de facilitar a conversão dos dados de ICV nas categorias de impacto, existem alguns softwares de ACV disponíveis no mercado, tais como: Umberto, Simapro e GaBi.

Tabela 5 - Categorias de impacto

Fonte: adaptado de Wenzel, Hauschild e Alting (1997a)

Categorias	Fator de caracterização	Unidade de referência
Potencial de Aquecimento Global	GWP (<i>Global warming potencial</i>)	CO ₂ equivalente
Potencial de Acidificação	AP (<i>Acidification Potential</i>)	SO ₂ equivalente
Potencial de Toxicidade	HTP (<i>Human Toxicity Potential</i>)	m ³ água e m ³ solo
Potencial de Ecotoxicidade	ETP (<i>Eco Toxicity Potential</i>)	m ³ ar, m ³ água e m ³ solo

A categoria de potencial de aquecimento global baseia-se em estudo realizado pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) dos gases do efeito estufa publicado no *Fourth Assessment Report: Climate Change 2007* (IPCC, 2007). A partir desse estudo é possível conhecer o impacto das substâncias causadoras do aquecimento global convertido para a unidade de referência da categoria (CO₂equivalente), conforme apresentado na Tabela 6. A partir do levantamento dos dados de inventário (ICV) e convertidas para a unidade de referência, é possível informar a quantidade total de potencial de aquecimento global associada a uma etapa e/ou a todo o processo de remediação.

Tabela 6 - Fatores de caracterização para mudanças climáticas

Fonte: Elaborado pelos autores com os dados do IPCC (2007)

Substância	Potencial de aquecimento global em CO ₂ equivalente		
	20 anos	100 anos	500 anos
Dióxido de carbono	1	1	1
Metano	72	25	7,6
Óxido nitroso	289	298	153

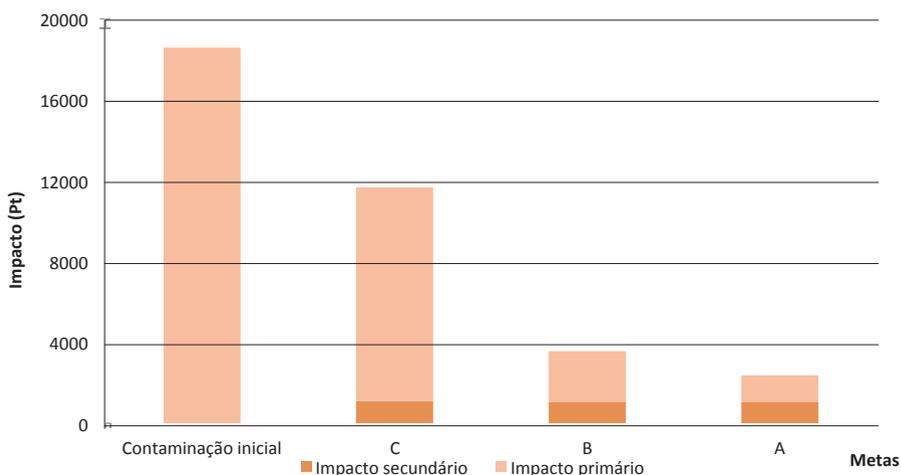
Na última etapa da ACV, interpretação do ciclo de vida, os resultados da análise de inventário e da avaliação de impacto são interpretados de acordo com o objetivo e escopo, a fim de obter conclusões, limitações e recomendações do estudo.

Em um levantamento do estado da arte da aplicação de ACV para tecnologias de remediação, Teixeira et al. (2013) pontuaram que as categorias de impacto mais utilizadas nos estudos publicados na literatura foram: potencial de aquecimento global analisada em onze dos treze estudos, seguida pelas categorias: potencial de depleção da camada de ozônio, potencial de acidificação e potencial de eutrofização, com incidência em nove estudos.

A ACV aplicada à remediação de áreas contaminadas apresenta como particularidade a subdivisão dos impactos em: primários, secundários e terciários. Os impactos relacionados à contaminação da área são considerados primários, enquanto aqueles associados aos processos de remediação são definidos como impactos secundários. Por sua vez, no caso de ACV consequencial, os impactos da reabilitação da área são definidos como impactos terciários (LESAGE et al., 2007). A Figura 8 apresenta um exemplo de resultado de ACV dado em pontos de impacto para uma contaminação inicial e três alternativas de remediação (impacto primário e secundário).

Figura 8 - Resultado de ACV em pontos de impacto primário e secundário

Fonte: Toffoletto, Deschênes e Samson (2005)



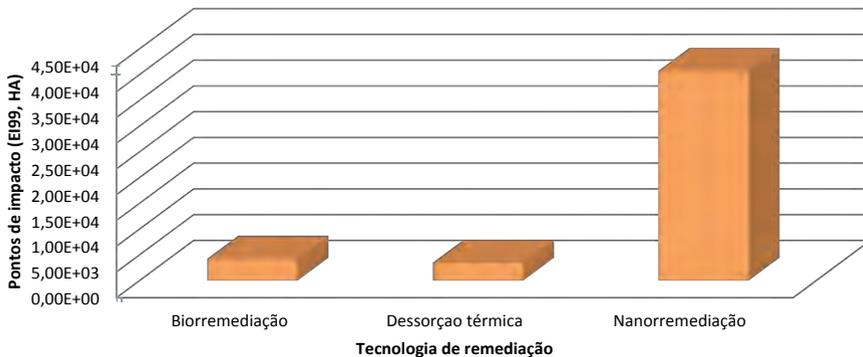
Retomando o exemplo anterior das tecnologias de remediação, a partir do inventário das entradas e saídas da aplicação das tecnologias viáveis técnica e economicamente, as emissões decorrentes do sistema devem ser correlacionadas aos fatores de caracterização das categorias de impacto selecionadas. Por sua vez, quando selecionada mais de uma categoria de impacto, a fim de facilitar a comparação entre as tecnologias, sugere-se que seja aplicada uma ponderação de modo a ter um resultado único do desempenho ambiental quantificado por meio da ACV.

De acordo com a norma da ABNT (2009b) NBR ISO 14044, a ponderação compreende a conversão dos indicadores de diferentes categorias de impacto por meio do uso de diferentes fatores numéricos baseados em escolhas de valores. Alguns métodos, tais como o Eco-Indicator 99, já possuem fatores para a ponderação, no entanto, esses podem ser definidos por quem realiza o estudo. Após a aplicação da ponderação obtém-se um resultado único na unidade denominada ponto de impacto. A Figura 9 ilustra o resultado de um caso hipotético em pontos de impacto de uma ACV comparando biorremediação, dessorção térmica e nanorremediação.

A ACV das tecnologias avaliadas mostra que a nanorremediação é a que apresenta o maior valor de pontos de impacto e é, portanto, a de maior impacto ambiental, no exemplo hipotético dado.

Figura 9 - ACV de um caso hipotético em pontos de impacto de tecnologias de remediação

Fonte: elaborada pelos autores



2. TOMADA DE DECISÃO

Conforme já mencionado, a elaboração de plano de intervenção, na concepção desse Guia, considera os critérios e conceitos da quantificação do risco à saúde humana, bem como as abordagens da teoria da decisão, dentro do princípio da tomada de decisão compartilhada e remediação sustentável.

Uma vez que o tema áreas contaminadas integra uma série de atores (*stakeholders*), cujas percepções e prioridades em relação ao problema são diferentes, torna-se fundamental a participação de todos os envolvidos/interessados no processo de tomada de decisão. Destacam-se aqui, o papel da sociedade, do órgão ambiental responsável, do responsável legal pela área, do responsável técnico, da promotoria de justiça, entre outros (Figura 1).

Embora todo o processo de gerenciamento de áreas contaminadas seja respaldado por procedimentos de cunho legal de responsabilidade do órgão regulador (órgãos estaduais de meio ambiente, promotorias públicas), a visão de cada parte interessada nesse cenário ditará o modelo final do plano de intervenção a ser implementado (Figura 1). Desta forma, as representações se fazem presentes no processo com interesses e visões que podem ser diferentes. Nesse contexto, os diferentes princípios a serem levados em conta podem ter pesos iguais, ou considerar a predominância de um, ou serem estratificados, fazendo-se uma ponderação de importâncias, em função dos diferentes olhares dos interlocutores.

Como o objetivo desta etapa é a escolha da melhor opção de plano de intervenção para uma área contaminada, partindo do exemplo discutido nos itens anteriores, e baseado nos critérios de (1) eficiência técnica; (2) exigências regulatórias locais; (3) viabilidade econômica; e (4) viabilidade ambiental, nos itens seguintes será apresentado um processo de tomada de decisão por meio da teoria de análise de dominância e de atribuição de pesos para cada critério.

2.1. Análise de dominância

Por meio da análise de dominância é possível identificar um plano que é inferior ao outro em todos os critérios.

Pela análise do exemplo dado de tecnologias de remediação, levando-se em consideração o critério eficiência, o domínio é dado pela tecnologia que atingiu a CMA estipulada no menor tempo. Conforme discutido no item 1.1.1, as tecnologias de fitorremediação e oxidação química não foram capazes de reduzir o contaminante e devem ser desconsideradas.

No caso de se estabelecer como critério para avaliação, os aspectos econômico e ambiental, aliados ao critério de eficiência, a tecnologia selecionada deverá ser aquela que apresentar menor custo, atingir a CMA em menor tempo e apresentar menor valor de ACV.

Pela Tabela 7, é possível avaliar quais das tecnologias atendem a todos os critérios, isto é: menor custo, maior eficiência e menor impacto ambiental.

No exemplo dado, a tecnologia de biorremediação, embora tenha sido capaz de reduzir a massa de contaminante aos níveis desejados, foi a segunda tecnologia mais eficiente e a segunda de menor impacto ambiental. No entanto, apresenta-se como a tecnologia de menor custo. Já a tecnologia de nanorremediação é a menos eficiente, a mais cara e apresenta o maior impacto ambiental. A tecnologia de dessorção térmica atende aos critérios de maior eficiência e menor impacto, no entanto, não é a de menor custo. Nesse caso, ocorre a não dominância das tecnologias de remediação em todos os critérios, o que implica a necessidade de atribuir pesos aos critérios.

Tabela 7 - Avaliação das tecnologias de acordo com os critérios estabelecidos

Fonte: elaborado pelos autores

Critério	Tecnologia		
	Biorremediação	Nanorremediação	Dessorção térmica
Viabilidade técnica - eficiência	Atingiu CMA	Atingiu CMA	Atingiu CMA (> eficiência)
Viabilidade econômica (10 ⁶ USD)	2,9	3,8	3,1
Viabilidade ambiental – ACV (pontos de impacto)	4,23x10 ³	4,07x10 ⁴	3,46x10 ³

2.2. Análise por atribuição de pesos a critérios

A atribuição de pesos é outra maneira de comparar os planos, determinando-se assim uma nota que é uma ponderação dos critérios para cada plano. O plano que tiver a melhor nota será recomendado para a implantação. Enfatiza-se aqui, que a definição de pesos deve resultar de um processo de discussão em grupo, que irá incorporar ao plano selecionado os interesses de todos os atores envolvidos.

A Tabela 8 apresenta uma avaliação baseada em pesos dados aos critérios que foram abordados anteriormente (viabilidade técnica, econômica e ambiental) para as medidas de remediação a serem empregadas. Aos critérios de viabilidade técnica, econômica e ambiental foram atribuídos pontos, de acordo com os níveis (alto, médio alto, médio e baixo), conforme Quadro 3, que foram considerados para o cálculo das notas finais. Esses números correspondem aos valores assumidos pelas $f_i(R_{kj})$, $i = 1, 2, 3, \text{ e } 4$, da equação apresentada no item 1 desse capítulo. A diferença está na faixa de variação das $f_i(R_{kj})$, nesse caso os valores variam de 1 a 4 em lugar de 0 a 100. Na avaliação do plano de intervenção foram acrescentadas tecnologias de remediação por contenção.

Quadro 3 - Escala de mediação por critério

Fonte: elaborado pelos autores

Critério	Escala de medição por critério			
	alto	médio alto	médio	baixo
Eficiência	4	3	2	1
Custo	1	2	3	4
Impactos ambientais	1	2	3	4

A Tabela 8 apresenta uma análise de 10 possíveis planos de intervenção para área contaminada hipotética K. Foram consideradas medidas de remediação por tratamento, por contenção ou associação de ambas, bem como os aspectos relativos à maneira como podem ser dar os processos (*in situ*, *on site*, *ex situ*). Levou-se em consideração, ainda, a destinação ou não do solo após tratamento.

As partes interessadas devem avaliar todos os PI atribuindo notas de 1 a 4, de acordo com o Quadro 3, para cada um dos três critérios. Essa atribuição de notas pode ser realizada individualmente e os resultados apresentados para todos. As diferenças são discutidas e cada um dos envolvidos pode então justificar a sua atribuição. As justificativas podem ser feitas apresentando dados e fatos relevantes. Os valores apresentados na Tabela 8 representam um consenso entre os participantes desse processo de avaliação. A atribuição de peso para cada critério, os parâmetros “ai” da equação de ponderação, é responsabilidade das partes interessadas (representantes da sociedade, proprietários da área contaminada e outros interessados) e o processo é similar. Nesse exemplo, os responsáveis pela remediação da área K chegaram a conclusão que o critério eficiência deve ter um

peso 4 (ou 0,4), o de custo deve ter um peso 4, e a ACV deve ter um peso 2 (ou 0,2), totalizando 10 (ou 1).

Por esse método de análise, o PI que apresentar a maior nota será a melhor opção de plano a ser aplicado, dado que se consideraram nesta avaliação as percepções e prioridades de todos os stakeholders. No exemplo dado, o PI que apresentou a maior pontuação foi o 3 (38 pontos)¹. O PI 3 considerou a contenção geotécnica *in situ* e *on site*, seguida de tratamento do solo contaminado por dessorção térmica *in situ* e *on site* e a destinação do solo tratado.

Uma vez obtida a nota final para cada PI, uma análise de sensibilidade pode ser realizada para averiguar a pertinência dos resultados finais em relação à variação dos principais parâmetros da equação empregada. No exemplo da Tabela 8, foram alterados os pesos dos critérios de Custos e de ACV para 3 e 3, respectivamente. O PI 3 continua tendo a nota maior. Adicionalmente, foram alterados esses mesmos pesos para 2 (Custos) e 4 (ACV), dando mais importância para o critério ACV, e nesse caso os PI 3 e PI 1 ficam empatados como os

Tabela 8 - Avaliação de PI com base em pesos e pontos por critério

Fonte: elaborada pelos autores

PI	Engenharia/Remediação por contenção			Remediação (tratamento)			Destinação	Pontuação e pesos			Hierarquização Pontuação Final*
	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>		<i>ex situ</i>	<i>on site</i>			Eficiência (4)	Custo (4)	ACV (2)	
1	Encapsulamento	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>	Dessorção Térmica	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>	Não	4	2	4	32
2	Contenção Geotécnica	<i>in situ</i>	<i>on site</i>	Dessorção Térmica	<i>in situ</i>	<i>on site</i>	Não	4	3	3	34
3	Contenção Geotécnica	<i>in situ</i>	<i>on site</i>	Dessorção Térmica	<i>in situ</i>	<i>on site</i>	Sim	4	4	3	38
4	Recobrimento	<i>in situ</i>	<i>on site</i>	–	–	–	Não	1	4	4	28
5	Encapsulamento	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>	Dessorção Térmica	<i>in situ</i>	<i>on site</i>	Não	4	2	4	32
6	Escavação	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>	Dessorção Térmica	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>	Sim	4	2	2	28
7	Encapsulamento	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>	Biorremediação	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>	Não	2	2	3	22
8	Encapsulamento	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>	Nanorremediação	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>	Não	4	2	2	28
9	Encapsulamento	<i>ex situ</i>	<i>on site</i>	–	–	–	Não	4	2	3	30
10	Contenção Geotécnica	<i>in situ</i>	<i>on site</i>	–	–	–	Não	3	3	2	28

* A equação de ponderação do PI 3 é $38 = 4*4 + 4*4 + 2*3$

melhores Planos de Intervenção. Essas análises de sensibilidade mostram que a conclusão obtida é bastante robusta.

Desse modo, a análise de sensibilidade é feita de acordo com intervalos limites possíveis, devidamente quantificados, conforme análise prévia dos interesses dos *stakeholders*.

O PI 3 selecionado considerou a reabilitação da área com o objetivo de uso seguro por meio da eliminação da fonte de contaminação e consequente eliminação dos riscos impostos pela área aos bens a proteger.

A fase seguinte do processo refere-se à elaboração dos projetos básico e executivo da medida de remediação selecionada que deverá ser desenvolvido com base em padrões normativos da ABNT, a ser abordado no item 3 desse capítulo.

No plano de intervenção final, deverá constar necessariamente o projeto básico, sendo que o projeto executivo deverá ser apresentado no caso de reabilitação da área contaminada para outro uso que não o atual.

No caso da reabilitação da área ser sem mudança de uso, deverá ser apresentado o projeto básico e, após aprovação por parte do órgão ambiental competente, o projeto executivo deverá ser desenvolvido.

3. PROJETO BÁSICO E EXECUTIVO DAS ALTERNATIVAS VÁLIDAS

Conforme definido na lei nº 8.666 de 21 de junho de 1993, um projeto executivo é o conjunto dos elementos necessários e suficientes à execução completa de uma obra, de acordo com as normas pertinentes da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Ainda conforme a lei mencionada acima (BRASIL, 1993), o projeto executivo constitui o conjunto de elementos necessários e suficientes, com nível de precisão adequado, para caracterizar a obra ou serviço, ou complexo de obras ou serviços objeto de licitação, elaborado com base nas indicações dos estudos técnicos preliminares, que assegurem a viabilidade técnica e o adequado tratamento do impacto ambiental do empreendimento, e que possibilite a avaliação do custo da obra e a definição dos métodos e do prazo de execução, devendo conter os seguintes elementos:

- desenvolvimento da solução escolhida de forma a fornecer visão global da obra e identificar todos os seus elementos constitutivos com clareza;
- soluções técnicas globais e localizadas, suficientemente detalhadas, de forma a minimizar a necessidade de reformulação ou de variantes duran-

te as fases de elaboração do projeto executivo e de realização das obras de montagem;

- identificação dos tipos de serviços a executar e de materiais e equipamentos a incorporar à obra, bem como suas especificações que assegurem os melhores resultados para o empreendimento, sem frustrar o caráter competitivo para a sua execução;
- informações que possibilitem o estudo e a dedução de métodos construtivos, instalações provisórias e condições organizacionais para a obra, sem frustrar o caráter competitivo para a sua execução;
- subsídios para montagem do plano de licitação e gestão da obra, compreendendo a sua programação, a estratégia de suprimentos, as normas de fiscalização e outros dados necessários em cada caso;
- orçamento detalhado do custo global da obra, fundamentado em quantitativos de serviços e fornecimentos propriamente avaliados.

Um projeto executivo de uma medida de remediação não necessariamente será utilizado para fins de licitação pública, entretanto, foram adotadas algumas premissas técnicas descritas na lei nº 8.666 para balizar o que deve constar em um projeto desta natureza (BRASIL, 1993). O projeto executivo final deve conter os desenhos de todos os projetos específicos (civil, mecânico, hidráulico, dentre outros), especificações técnicas dos equipamentos, quadro de quantitativo de insumos, caderno de encargos, memoriais descritivos, memoriais de cálculo, metodologias e todos os detalhes necessários para a execução adequada da obra de implantação da medida selecionada.

O projeto executivo de uma medida de remediação deve ser desenvolvido com base em padrões normativos da ABNT para apresentação de projetos de engenharia. Atualmente não existe um padrão normativo ABNT para apresentação de projetos de remediação ambiental, sendo assim, algumas formas de apresentação podem ser adotadas a partir do descrito por exemplo nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 13532 (ABNT, 1995a); NBR 13531 (ABNT, 1995b); NBR 13142 (ABNT, 1999a); NBR 10126 (ABNT, 1987a); NBR 10068 (ABNT, 1987b); NBR 8196 (ABNT, 1999b); NBR 8403 (ABNT, 1984); NBR 7191 (ABNT, 1982); NBR 6492 (ABNT, 1994); ou qualquer outra norma que trate do tema.

Para toda medida de engenharia do plano de intervenção é necessário que seja apresentado os seguintes itens de projeto:

- memorial descritivo;

- memorial de cálculo;
- plantas de localização das obras a serem desenvolvidas, como implantação de linhas, centrais de equipamentos para tratamento, sistemas de rebaixamento de água subterrânea, drenagem superficial e profunda, arrimos, fundações, entre outros;
- plantas do *layout* das instalações da medida de remediação;
- desenhos com detalhes de projeto em escala apropriada das obras a serem desenvolvidas, como implantação de linhas, centrais de equipamentos para tratamento, sistemas de rebaixamento de água subterrânea, drenagem superficial e profunda, arrimos, fundações, entre outros;
- esquemas de orientação da execução do projeto;
- características dos insumos empregados;
- resultados dos testes desenvolvidos para o dimensionamento;
- dimensionamento e especificação de linhas, bombas, tanques, entre outros;
- planta com a pluma mapeada conforme critério adotado pelo órgão ambiental competente, mapa de risco referente ao cenário de exposição de interesse e área de influência da medida de engenharia;
- cortes e seções contendo o esquema da ocupação da área, a distribuição espacial da contaminação e a área de influência da medida de remediação;
- isométrico das instalações da medida de remediação, quando aplicável;
- quadro de quantitativos dos insumos, das instalações e equipamentos;
- pontos de conformidade para o monitoramento da eficiência da medida de remediação;
- especificação técnica do monitoramento da eficiência da medida de engenharia;
- cronograma detalhado.

A lista acima poderá ser acrescida por exigências do órgão ambiental competente que irá avaliar o plano de intervenção desenvolvido para área a ser reabilitada.

O projeto executivo de uma medida de remediação, quando disponível,

deverá ser parte integrante do plano de intervenção para reabilitação de uma área contaminada. O responsável legal deverá protocolar o projeto executivo de remediação juntado ao plano de intervenção no órgão ambiental competente para que o mesmo avalie e se manifeste quanto a sua validade técnica. O projeto executivo deverá ser desenvolvido obrigatoriamente por profissional habilitado que será o responsável técnico junto a todas as partes envolvidas no gerenciamento da área contaminada para qual o projeto foi desenvolvido.

4. PRINCIPAIS ELEMENTOS TÉCNICOS DE UM PLANO DE INTERVENÇÃO (PI)

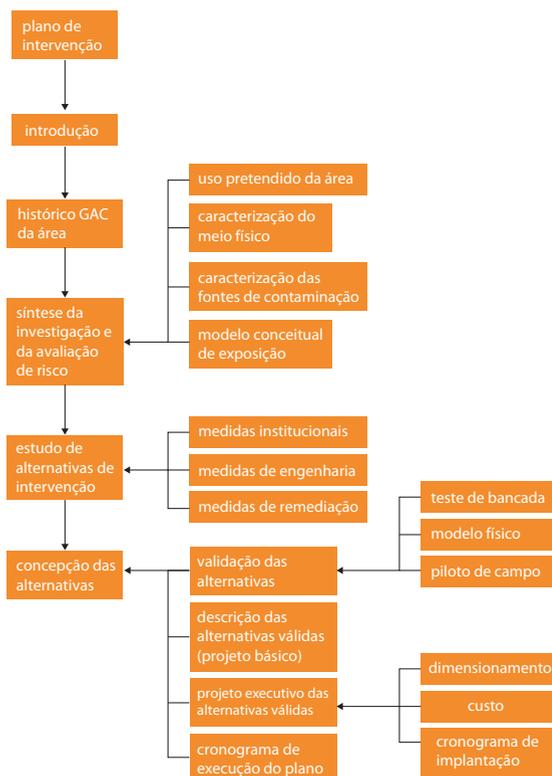
Os elementos técnicos de um PI apresentados a seguir foram elaborados considerando as definições e exigências contidas nos artigos 44, 45, 46 e 48 do Decreto nº 59.263, de 5 de junho de 2013 que regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 2009; 2013). Os elementos técnicos ora apresentados não descartam a necessidade de informações adicionais exigidas pelos órgãos competentes em níveis municipal, estadual e federal em função das particularidades da área e/ou do nível de alteração detectado. A Figura 10 apresenta um fluxograma com os principais elementos técnicos que constituem um plano de intervenção na abordagem desse Guia.

O PI deve conter uma introdução, na qual é apresentada brevemente o contexto do estudo, o responsável legal pela área contaminada, os objetivos do trabalho e as razões/justificativas de sua elaboração, estabelecendo relações com outros trabalhos técnicos anteriormente desenvolvidos, quando for o caso. Recomenda-se que seja mencionado, neste item, o número do projeto e outros documentos que deram origem ao trabalho. Ainda na introdução, ou em um item específico, deve ser descrito o objetivo do plano de intervenção, considerando o seu contexto no processo de gerenciamento da contaminação para a área estudada.

No item Histórico do Gerenciamento Ambiental da Contaminação da Área Estudada, deve ser descrita a sequência de eventos ligados às informações ambientais e os documentos que formaram a base de entendimento da contaminação (Capítulo 1). Este item deverá constituir a base necessária para o avaliador do plano, criar o contexto histórico e identificar as demandas específicas que estão sendo cumpridas pelo gerenciamento da contaminação.

Figura 10 - Etapas para elaboração de plano de intervenção

Fonte: elaborado pelos autores



A Síntese da Investigação Detalhada (Capítulos 1 e 2) e Avaliação de Risco (Capítulo 3) deverão apresentar os dados e informações técnicas que subsidiaram a elaboração do PI. Informações quanto ao uso e ocupação (Capítulo 1), meio-físico (Capítulo 2), fontes de contaminação primária e distribuição espacial da contaminação (Capítulo 3), devem ser resumidamente apresentadas.

Informações extraídas da avaliação de risco também devem ser apresentadas como o modelo conceitual de exposição (Capítulo 3), quais sejam, unidades de exposição (Capítulo 3) consideradas, concentrações máximas aceitáveis - CMAs (Capítulo 3) calculadas para cada cenário de exposição, mapas de intervenção (Capítulo 3) considerando cada compartimento de interesse do meio físico, dentre outras informações pertinentes à elaboração do PI.

O uso e ocupação deve apresentar a delimitação da propriedade em estudo

(indicar sua localização por meio de coordenadas geográficas), caracterizando a população potencialmente exposta (interna e externa a área), com declaração do uso atual e futuro do solo da área a ser reabilitada, que poderá incluir sua vizinhança, caso a contaminação extrapole ou possa extrapolar os limites da propriedade.

Quanto ao meio-físico devem ser apresentados todos os parâmetros físicos e físico-químicos (Capítulo 2) que possam influenciar a distribuição da contaminação (antes, durante e após o processo de intervenção) e nas ações propostas que farão parte do PI, como no caso dos sistemas de controle de engenharia e remediação.

Resumidamente, deve ser apresentado o contexto fisiográfico, hidrológico, pedológico, geológico, hidrogeológico local com base nos dados da investigação detalhada. Uma descrição sintética das fontes primárias de contaminação (Capítulo 1 e 2) deve ser apresentada, visando estabelecer o nexo causal entre estas fontes e a contaminação que se pretende controlar, conter, eliminar ou atenuar por meio das medidas propostas no PI.

Deve ser apresentado o modelo conceitual, as unidades de exposição, padrões legais aplicáveis (PLA) e concentrações máximas aceitáveis (CMA), considerando somente os cenários completos e válidos que representam algum tipo de risco à saúde humana e que serão abordados por alguma medida de intervenção a ser definida no PI.

No item Estudo de Alternativas de Remediação devem ser apresentados os critérios adotados para a tomada de decisão e definição das medidas de intervenção adotadas para o plano de intervenção. Sugere-se pautar as decisões em critérios técnicos, econômicos e ambientais, conforme apresentado nos itens 1 e 2 deste capítulo.

No item Concepção das Medidas de Intervenção apresentar todas as medidas de controle para cada cenário descritos na síntese da avaliação de risco, bem como as CMA a serem atingidas conforme os mapas de intervenção. Estas medidas, conforme apresentadas na Seção II deste Guia, podem ser de remediação para tratamento e para contenção dos contaminantes, de controle institucional e de engenharia, que podem ser adotadas em conjunto ou isoladamente. Medidas de natureza emergencial podem também ser explicitadas, devendo ser apresentado um relatório de Plano de Ações Emergenciais, descrevendo a situação a ser controlada e as medidas a serem aplicadas. Considerando os mapas de intervenção, descrever as medidas de natureza institucional (Capítulo 4), tendo

o cuidado de considerar todos os requisitos legais e normativos aplicáveis. Para este tipo de medida de controle comprovar tecnicamente que a descrição da mesma e sua função sejam suficientes, sem a necessidade de apresentar viabilidade técnica e custos.

Apresentar conceitualmente as medidas de controle institucional que se pretende adotar visando à extinção da exposição dos receptores aos diferentes compartimentos de interesse do meio-físico contaminado, considerando sempre os mapas de intervenção.

Apresentar conceitualmente as medidas de remediação que se pretende adotar para redução da massa de contaminantes nos diferentes compartimentos de interesse do meio-físico contaminado, considerando sempre os mapas de intervenção.

Apresentar conceitualmente as medidas de engenharia que se pretende adotar para controle e contenção da contaminação visando à extinção da exposição dos receptores aos diferentes compartimentos de interesse do meio-físico contaminado, considerando sempre os mapas de intervenção.

Para as medidas de remediação e engenharia, na etapa de concepção, descrever o conceito técnico de cada medida a ser adotada e apresentar o modelo conceitual, premissas técnicas para o dimensionamento de projeto, distribuição da medida considerando os mapas de intervenção e os diferentes compartimentos de interesse do meio físico. Apresentar o fluxograma geral do sistema, com a descrição de seus elementos principais e dimensionamento geral em termos de tempo de tratamento/operação e massa de contaminante a ser removida e/ou contida.

Na validação das medidas de remediação e engenharia, apresentar os resultados de testes de bancada, modelos físicos, e pilotos de campo que foram desenvolvidos para gerar a base de dados para o dimensionamento das medidas. Caso estes testes não estejam desenvolvidos no momento da elaboração do PI, apresentar a descrição técnica detalhada, premissas e resultados esperados dos testes que serão desenvolvidos para validar cada medida a ser adotada.

Com base nos resultados da etapa de validação, apresentar o projeto básico de cada medida de engenharia e remediação. Apresentar o projeto executivo destas medidas considerando todas as premissas técnicas ligadas ao dimensio-

namento, o estudo e composição dos custos de mobilização, implantação, operação, monitoramento e descomissionamento (quando aplicável), bem como o cronograma específico para cada medida a ser adotada.

Ao final do PI, deverá ser apresentado um cronograma integrado de mobilização, implantação, operação, monitoramento e descomissionamento (quando aplicável) de cada medida de controle de engenharia e remediação. Medidas emergenciais, testes para validação das medidas, ações de complementação da investigação ambiental e outras atividades que estejam previstas para execução adequada do PI, devem estar descritas no plano e fazer parte do cronograma.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 14040**: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. Rio de Janeiro: ABNT, 2009a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 14044**: Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e orientações. Rio de Janeiro: ABNT, 2009b.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13532**: Elaboração de projetos de edificações – Arquitetura. Rio de Janeiro: ABNT, 1995a. 8 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13531**: Elaboração de projetos de edificações - Atividades técnicas. Rio de Janeiro: ABNT, 1995b. 10 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13142**: Desenho técnico - Dobramento de cópia. Rio de Janeiro: ABNT, 1999a. 3 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10126**: Cotagem em desenho técnico – Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1987a. 13 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10068**: Folha de desenho - Leiaute e dimensões – Padronização. Rio de Janeiro: ABNT, 1987b. 4 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8403**: Aplicação de linhas em desenhos - Tipos de linhas - Larguras das linhas – Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1984. 5 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8196**: Desenho técnico - Emprego de escalas. Rio de Janeiro: ABNT, 1999b. 2 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7191**: Execução de desenhos para obras de concreto simples ou armado. Rio de Janeiro: ABNT, 1982. 7 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6492**: Representação de projetos de arquitetura. Rio de Janeiro: ABNT, 1994. 27 p.

BARDOS, R. P.; LEWIS, A. J.; NORTCLIFFS, S.; MARIOTTI, C.; MAROT, F.; SULLIVAN, T. **Review of decision support tools for contaminated land management, and their use in Europe**. Wien: Austrian Federal Environment Agency, 2002. 180p. (Final Report, The Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe – CLARINET)

BAYER, P.; FINKEL, M. Life cycle assessment of active and passive groundwater remediation technologies. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 83, n. 3/4, p. 171-199, 10 Feb. 2006.

BEINAT, E.; NIJKAMP, P. **Environmental rehabilitation**: efficiency and effectiveness in soil remediation. Amsterdam: Faculteit der Economische Wetenschappen en Econometric, 1997. 16p. (Serie Research Memoranda)

BONANO, E. J.; APOSTOLAKIS, G. E.; GHASSEMI, A.; JENNINGS, S. Application of risk assessment and decision analysis to the evaluation, ranking and selection of environmental remediation alternatives. **Journal of Hazardous Materials**, v. 7, n. 71, p. 35-57, Jan. 2000.

BOVEA, M.D., GALLARDO, A. The influence of impact assessment methods on materials selection for eco-design. **Materials and Design**, v. 27, n. 3, p. 209–215, 2006.

BRASIL. **Lei nº 8.666, de 21 de junho de 1993**. Regulamenta o art. 37, inciso XXI, da Constituição Federal, institui normas para licitações e contratos da Administração Pública e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 6 jun. 1993.

CADOTTE, M.; DESCHÊNES, L.; SAMSON, R. Selection of a remediation scenario for a diesel-contaminated site using LCA. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 12, n. 4, p. 239-251, May 2007.

CLARK, K. B.; WHEELWRIGHT, S. C. **Managing new product and process development**: text and cases. New York: Free Press, 1993.

CLEMEN, R.; REILLY, T. **Making hard decisions with DecisionTools®**. Belmont: Duxbury, 2004.

CUNHA, A. C. L. **Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) de tecnologias de remediação**: contextualização e proposta de aplicação para uma área contaminada por Hexaclo-

rocioclohexano (HCH). 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 2012.

CUNHA, A. C. L. L.; RUIZ, M. S.; TEIXEIRA, C. E. Environmental assessment of remediation technologies: an analytical framework for a hexachlorocyclohexane (HCH) contaminated site in Brazil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE HAZARDOUS AND INDUSTRIAL WASTE MANAGEMENT, 2., 2010, Chania, Crete, Greece. **Proceedings**.... Crete: Technical University of Crete, 2010a. p.1 – 8.

CUNHA, A. C. L. L.; RUIZ, M. S.; TEIXEIRA, C. E. Sustentabilidade na seleção de tecnologias de remediação de áreas contaminadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO EM GESTÃO DO CICLO DE VIDA DE PRODUTOS E SERVIÇOS, 2., 2010, Florianópolis. **Anais**... Florianópolis: UFSC, 2010b. p.1 – 6.

DIAMOND, M. L. et al. Life-cycle framework for assessment of site remediation options: method and generic survey. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 788-800, 1999.

DING, M.; ELIASHBERG, J. Structuring the new product development pipeline. **Management Science**, v. 48, n. 3. p. 343-363, 2002.

ECOINVENT - Swiss Centre for Life Cycle Inventories. **Consulta a base de dados**. Disponível em: <http://www.pre-sustainability.com/databases?gclid=CPbq38q_oLoCFbLHtAodXwQAHQ>. Acesso em: 13 maio 2013.

FRISCHKNECHT, R.; JUNGBLUTH, N. (Ed.) **Overview and methodology**: Data v2.0 (2007). Dübendorf: Ecoinvent, 2007. 77 p.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Direct warning potentials. In: **Climate Change 2007**: Working Group I: The Physical Science Basis. Geneva: IPCC, 2007. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/ch2s2-10-2.html>. Acesso em: 2 maio 2013.

KEENEY, R. L.; GREGORY, R. S. Selecting attributes to measure the achievement of objectives. **Operations Research**, v. 53, n.1, p.1-11, Jan./Feb. 2005.

KEENEY, R.; RAIFFA, H. **Decisions with multiple objectives**: preferences and value tradeoffs. New York: Cambridge University Press, 1993.

LEMMING, G.; HAUSCHILD, M. Z.; CHAMBON, J.; BINNING, C. B.; MARGNI, M.; BJERG, P. L. Environmental impacts of remediation of a trichloroethene-contaminated site:

life cycle assessment of remediation alternatives. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 44, n. 23, p. 9163-9169, 2010.

LESAGE, P. et al. Environmental assessment of brownfield rehabilitation using two different life cycle inventory models: Part 2: case study. **International Journal of Life Cycle Assessment**, New York, v. 12, n. 7, p. 497-513, 2007.

ONWUBUYA, K.; CUNDY, A.; PUSCHENREITER, M.; KUMPIENE, J.; BONE, B.; GREAVES, J.; TEASDALE, P.; MENCH, M.; TLUSTOS, P.; MIKHALOVSKY, S.; WAITE, S.; FRIESL-HANL, W.; MARSCHNER, B.; MÜLLER, I. Developing decision support tools for the selection of "gentle" remediation approaches. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 24, p. 6132-6142, 2009.

POLLARD, S. J. T.; BROOKESB, A.; EARLC, N.; LOWED, J.; KEARNEYE, T. Integrating decision tools for the sustainable management of land contamination. **Science of the Total Environment**, v. 325, n. 1/3, p. 15-28, June 2004.

POLLARD, S. J. T.; DAVIES, G. J.; COLEY, F. J. S.; LEMON, M. Better environmental decision making - recent progress and future trends. **Science of the Total Environment**, v. 400, n.1/3, p. 20-31, Aug. 2008.

RAM, N. M.; BASS, D. H.; FALOTICO, R.; LEAHY, M. A decision framework for selecting remediation technologies at hydrocarbon-contaminated sites. **Journal of Soil Contamination**, v. 2, n. 2, p. 1993.

SANTOS, O. B. **Avaliação do desempenho ambiental de remediação por oxidação química *in situ* a partir da Avaliação do Ciclo de Vida - ACV**: estudo de caso para área contaminada por benzeno. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 2013

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 8 jul. 2009.

SÃO PAULO (Estado). Decreto Estadual nº 59.263, de 5 de junho de 2013. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 6 jun. 2013.

TEIXEIRA, C. E.; ARDUIN, R. H.; SANCHES JUNIOR, O.; CUNHA, A. C. L. L.; MAXIMIANO, A. M. S. Life cycle assessment applied to technology for the remediation of contami-

nated sites: a case study with chemical oxidation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON LIFE CYCLE ASSESSMENT, 5.; (CILCA2013), 2013, Mendoza. **Proceedings...** Mendoza: Facultad Regional Mendoza, 2013. p. 490-496.

TEIXEIRA, C. E.; CUNHA, A. C. L. L.; ARDUIN, R. H.; RUIZ, M. S. Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) aplicada a remediação de áreas contaminadas. **RGSA: Revista de Gestão Social e Ambiental**, v. 6, p. 3-18, 2012.

THE CAPITAL REGION OF DENMARK ENVIRONMENTAL DEPARTMENT. **RemS User Guide** - remediation strategy for soil and groundwater pollution – rems -decision support tool. Copenhagen: NIRAS, 2011. 120p.

THRANE, M., SCHMIDT, J. Life cycle assessment. In: **Tools for sustainable development**. Aalborg: Department of Development and Planning / Aalborg University, 2006.

TOFFOLETTO, L.; DESCHÊNES, L.; SAMSON, R. LCA of ex-situ bioremediation of diesel-contaminated soil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 10, n. 6, p. 406-416, 18 Oct. 2005.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Methodology for understanding and reducing a project's environmental footprint**. Washington, DC.: Usepa, 2012. (EPA 542-R-12-002)

WENZEL, H., HAUSCHILD, M.; ALTING, L. **Environmental assessment of products: methodology, tools and case studies in product development**. London: Chapman & Hall, 1997a. v. 1

WENZEL, H.; HAUSCHILD, M.; ALTING, L. **Environmental assessment of products: scientific background**. London: Kluwer Academic Pub., 1997b. v. 2.

