

# Atenuação natural monitorada

PHA-3523

# Atenuação natural

- ▶ Resposta natural de sistemas hidrológicos à contaminação.

(U.S. Geological Society)

# Atenuação natural

- ▶ Redução de massa ou concentração de um composto na água subterrânea com o tempo ou distância da fonte devido a processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem naturalmente, tais como: biodegradação, dispersão, diluição, adsorção e volatilização.

(ASTM, E1943-98)

# Atenuação natural

- ▶ Processos resultando da integração de diversos mecanismos de atenuação na subsuperfície, que podem ser destrutivos ou não destrutivos. A biodegradação é o mais importante mecanismo destrutivo de atenuação. Mecanismos não destrutivos de atenuação incluem sorção, dispersão, diluição devido à recarga, e volatilização.

(U.S. Air Force Center for Environmental Excellence)

# Atenuação natural

- ▶ Redução de concentrações no meio ambiente por meio de processos biológicos (degradação aeróbia e anaeróbia, consumo por animais ou plantas), fenômenos físicos (advecção, dispersão, diluição, difusão, volatilização, sorção/dessorção) e reações químicas (troca catiônica, complexação, transformação abiótica).

(U.S. Army)

# Atenuação natural

- ▶ Todos os processos naturais com os quais se pode contar como parte de uma estratégia de remediação de um local.

(Nobre e Nobre 2004)

# Atenuação natural

- ▶ Processos que ocorrem naturalmente no solo e na água, ou seja, sem intervenção humana, que levam à redução da toxicidade, mobilidade, concentração, volume e massa de um contaminante orgânico ou inorgânico. Esses processos podem ser físicos, químicos ou biológicos. São eles: diluição, dispersão, adsorção, volatilização e transformações bióticas e abióticas.

(USEPA, 1999 apud Moraes et al., 2013)

# Etapas do gerenciamento de áreas contaminadas

- ▶ Avaliação preliminar
- ▶ Investigação confirmatória
- ▶ Investigação detalhada
- ▶ Avaliação de risco
- ▶ Concepção da remediação
- ▶ Projeto de remediação
- ▶ Remediação
- ▶ Monitoramento

# Áreas Contaminadas

- ▶ Contaminada sob investigação (ACI)
- ▶ Contaminada com risco confirmado (ACRi)
- ▶ Em processo de remediação (ACRe)
- ▶ Contaminada em processo de reutilização (ACRu)
- ▶ Em processo de monitoramento para encerramento (AME)
- ▶ Área reabilitada para o uso declarado (AR)

As ações de monitoramento estão presentes em todo o ciclo de reabilitação de áreas contaminadas.

- ▶ **INVESTIGAÇÃO:** a partir da confirmação da contaminação de uma área, uma série de parâmetros deve ser monitorada para embasar o modelo conceitual e as medidas de intervenção (CETESB, 2003).
- ▶ **EM PROCESSO DE REMEDIAÇÃO:** O monitoramento é a forma de avaliação padrão para determinar se as medidas de intervenção estão apresentando o desempenho esperado.
- ▶ **ENCERRAMENTO:** Quando foram atingidas as metas de remediação de uma área contaminada - área em processo de monitoramento para reabilitação (AMR) - inicia-se o monitoramento para encerramento do caso.

- ▶ As ações de intervenção (ações de engenharia e ações de controle institucional) visam a interromper o acesso e/ou minimizar as vias de contato dos receptores com os contaminantes.
- ▶ O monitoramento deve comprovar a continuidade dessas ações: a eficácia das medidas de engenharia, a manutenção das restrições e a integridade das obras.
- ▶ Todo plano de remediação deve conter um plano de monitoramento, tanto para garantir a eficiência da remediação como para fornecer segurança às operações (CETESB, 2005).

# Plano básico de monitoramento de ações de remediação

- ▶ Monitoramento dos parâmetros de funcionamento e operação do sistema: parâmetros alvo; consumo de recursos, água, energia; volume e qualidade de gases, efluentes e resíduos gerados; manutenção de equipamentos.
- ▶ Monitoramento do meio físico e dos bens a proteger durante a remediação: alterações no fluxo subterrâneo; erosão do solo; fauna; flora; corpos d'água superficiais.
- ▶ Monitoramento dos meios afetados durante e após a remediação, avaliação da eficiência das ações e cálculo da remoção.
- ▶ Monitoramento da atenuação natural dos contaminantes.

# Atenuação natural monitorada

- ▶ Atenuação natural monitorada é a “confiança nos processos de atenuação natural (dentro do contexto de controle e monitoramento cuidadosos) para atingir objetivos de remediação específicos para cada local dentro de um tempo que é razoável comparado com o oferecido por outros métodos mais ativos”.

(U.S. EPA, OSWER Directive 9200.4-17P)

# Atenuação natural monitorada

- ▶ A atenuação natural pode ser selecionada como uma técnica de remediação ou combinada a outras técnicas de remediação, 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 a outras técnicas de remediação.

(Moraes et al., 2013)

- ▶ Os processos de atenuação natural que atuam neste tipo de remediação incluem uma variedade de processos físicos, químicos e biológicos que, sob condições favoráveis, agem sem intervenção humana para reduzir a massa, a toxicidade, a mobilidade, o volume, ou a concentração de contaminantes no solo ou na água subterrânea.
- ▶ Esses processos in situ incluem biodegradação, dispersão, diluição, sorção, volatilização, decaimento radiativo, estabilização química e biológica, transformação, ou destruição de poluentes.

# Motivos

- ▶ Complexidade dos sistemas subsuperficiais.
- ▶ Altos custos dos sistemas de remediação convencionais.
- ▶ Falta de recursos para limpar áreas contaminadas.
- ▶ Possibilidade de evitar lidar com material tóxico.

674 casos em SP (CETESB, 2019)

# Princípios

- ▶ Contaminantes podem ser imobilizados ou transformados em formas menos nocivas.
- ▶ Estabelecer objetivos de remediação.  
(USEPA: RBDM - *Risk Based Decision Making* e RBCA - *Risk Based Corrective Action*)
- ▶ Importante no caso da atenuação natural: atingir objetivos em prazos razoáveis.
- ▶ Compromisso com monitoramento de longo prazo.

- ▶ Propriedades físico-químicas dos contaminantes: densidade, solubilidade em água, pressão de vapor, coeficientes de partição ( $K_{ow}$ ,  $k_{oc}$ ,  $k_d$ ) meia-vida, constante de Henry
- ▶ Subsolo; perfil, camadas, nível d'água, condutividade hidráulica, fluxo de água subterrânea
- ▶ Água subterrânea: temperatura, pH, condutividade elétrica, potencial redox, oxigênio dissolvido, sulfato, nitrato, ferro, alcalinidade, DQO, DBO, gases dissolvidos, produtos de degradação, nutrientes, receptores de elétrons
- ▶ Fonte de contaminação, evolução das concentrações ao longo do tempo até o presente momento, previsão da evolução das concentrações no futuro
- ▶ É necessário demonstrar, através do projeto de um programa de monitoramento de campo, que processos naturais estão ocorrendo em uma velocidade efetiva para atingir os objetivos estabelecidos, e que continuarão por um período aceitável de tempo.
- ▶ São necessários indicadores para certificar que processos naturais estão reduzindo concentrações de contaminantes: pluma estável ou em retração; níveis de oxigênio, nitrato, sulfato, metano e outros dissolvidos na água subterrânea; quebra de compostos e geração de “filhos”; e outros.

- ▶ **Viabilidade de uso**
- ▶ **Evidência que esteja ocorrendo atenuação natural**
- ▶ **Modelagem**
- ▶ **Previsão**
- ▶ **Monitoramento**

# Atenuação natural de compostos orgânicos

- ▶ Hidrocarbonetos halogenados alifáticos em condições anaeróbias
- ▶ Etanos e etenos clorados em várias condições
- ▶ Decloração redutiva de PCE, TCE, TCA e cloreto de metileno
- ▶ Biorremediação de organoclorados sob condições metanogênicas em aterros de RSU
- ▶ Degradação de 1,2-DCA sob condições aeróbias e anaeróbias (mais rapidamente sob condições metanogênicas)
- ▶ Os trabalhos na literatura enfocam culturas microbianas que usam solventes clorados como receptores de elétrons; a biodegradação nesses casos provavelmente ocorre na presença de matéria orgânica em excesso que serve como doadora de elétrons.

Table 3  
Summary of available natural attenuation models for soils and groundwater (adapted from Weidemeier et al., 1996)

Model name	Applicability	Developer or reference
BIO1D	1D model for aerobic and anaerobic biodegradation and sorption of hydrocarbons	GeoTrans
BIOF & T 3-D	2 or 3D model for flow and transport in saturated/unsaturated zone. Includes convection, dispersion, diffusion, desorption, first order or Monod biodegradation, sequential biodegradation	Scientific Software Group
BIOREDOX	3D model for chlorinated solvents and petroleum hydrocarbons. Couples biodegradation and reduction of oxygen, nitrate, sulphate and carbon dioxide	Carey et al. (1998)
BIOPLUME II	2D model for transport of a single dissolved hydrocarbon species with oxygen limited biodegradation, first order decay, linear sorption, advection and dispersion	Rifai et al. (1988)
BIOPLUME III	2D model for multiple hydrocarbons with advection, dispersion, sorption, first order decay, reactant limited biodegradation	Development commissioned by AFCEE
BIOSLURP	Finite element 2D model for vapor transport of LNAPLs in the groundwater in the vadose zone. Includes convection, dispersion, diffusion, adsorption, first-order biodegradation kinetics	Scientific Software Group
BioTracker	1D Natural attenuation screening model with visualization tools for groundwater. Multispecies transport and transformation. Used with Sequence and BioTrends. Based on Bioredox	Scientific Software Group
CHEMFLO	To simulate 1D water movement and chemical transport in unsaturated soils and the convection-dispersion equation (chemicals). Partitioning is assumed to be instant and reversible. Public domain.	<a href="http://www.epa.gov/ada/csmos/models/chemflo.html">http://www.epa.gov/ada/csmos/models/chemflo.html</a>
3DFATMIC	3D model to simulate subsurface flow, transport, and fate of contaminants which are undergoing chemical and/or biological transformations for both saturated and unsaturated zones.	<a href="http://www.epa.gov/ada/csmos/models/3dfatmic.html">http://www.epa.gov/ada/csmos/models/3dfatmic.html</a>
MODFLOW	3D finite difference model for estimating the vertical migration of dissolved organic solutes through the vadose zone to ground water and is a closed-form analytical solution of the advective-dispersive-reactive transport equation. Evapotranspiration and drainage included	McDonald and Harbaugh (1988)
MT3D, MT3DMS	For simulation of unsaturated zone flow and transport of oily wastes by finite difference. Advection, dispersion, partitioning of pollutant between the liquid, soil, vapor, and oil phases by linear equilibrium isotherms. Degradation of pollutant and oil is described as first-order process.	S.S. Papadopoulos and Associates
PESTAN	Finite difference model for transient and steady state groundwater flow. Used with transport models MT3D, Biotrans, RAND3D	<a href="http://www.epa.gov/ada/csmos/models/pestan.html">http://www.epa.gov/ada/csmos/models/pestan.html</a>
RITZ	3D transport model for advection, linear and non-linear sorption dispersion, first order decay of single species. Coupled with MODFLOW	<a href="http://www.epa.gov/ada/csmos/models/ritz.html">http://www.epa.gov/ada/csmos/models/ritz.html</a>
RT3D	Modification of MT3D. For multispecies transport of chlorinated compounds, by-products and solid-phase species. Instantaneous aerobic degradation, BTEX degradation with multiple electron acceptors, sequential anaerobic degradation of PCE/TCE, and combined aerobic/anaerobic degradation of PCE/TCE. Advection, dispersion, Monod biodegradation, sorption, decay.	Washington State University and Pacific Northwest National Laboratory
SEAM3D	Transport of multiple solutes in aquifers. Monod kinetics biodegradation, Based on	U.S. Military

(Mulligan & Yong, 2004)

# Monitoramento a longo prazo

- ▶ Demonstrar que a atenuação natural está ocorrendo dentro das expectativas
- ▶ Identificar eventuais produtos de degradação tóxicos
- ▶ Detectar lançamentos de contaminantes
- ▶ Demonstrar que os receptores estão protegidos
- ▶ Confirmar o cumprimento das metas de remediação
- ▶ Fornecer garantias para o encerramento do processo como área contaminada

(Moraes et al., 2013)

# Estudo de caso



Journal of Hazardous Materials 110 (2004) 129–137

**Journal of  
Hazardous  
Materials**

[www.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat)

## Natural attenuation of chlorinated organics in a shallow sand aquifer

Rosane C.M. Nobre, Manoel M.M. Nobre\*

*Departamento de Geociências, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brazil*

### Abstract

This work presents the second phase of a groundwater remediation program for the migration control of a 1,2-dichloroethane (1,2-DCA) contaminated plume which includes natural attenuation at a distance downgradient from the source area. The conceived system for the plume migration control, implemented just after a major accidental release of 1,2-DCA in the soil, included a 300 m long physical barrier (cement-bentonite diaphragm wall) and 12 extraction wells. Results of field investigations have provided evidence that 1,2-DCA was naturally biodegrading into vinyl chloride as well as ethene under the natural anaerobic-reducing conditions at the site. In that case, source control measures were implemented to accelerate the overall remediation process. Although the results are favorable, the natural degradation of the 1,2-DCA does not guarantee acceptable levels of concentrations. Therefore, a pilot test to evaluate the enhancement of these processes is being carried out through the use of a biosparging system. This test is being implemented near the source to achieve sequential aerobic–anaerobic treatment zones.

# Estudo de caso

- ▶ 1,2 DCA (Dicloroetano) em um sistema estuarino formado por zonas alagadiças (“wetlands”)
- ▶ Indústria produtora de 1,2 DCA
- ▶ Vazamento de um tanque de armazenamento
- ▶ 135 toneladas  
(Nobre e Nobre 2002)

- ▶ Parede diafragma de cimento-bentonita com 10 poços de extração
- ▶ 110 toneladas de 1,2-DCA já haviam sido retiradas
- ▶ Nos últimos anos, a velocidade de retirada de massa de poluente havia diminuído muito

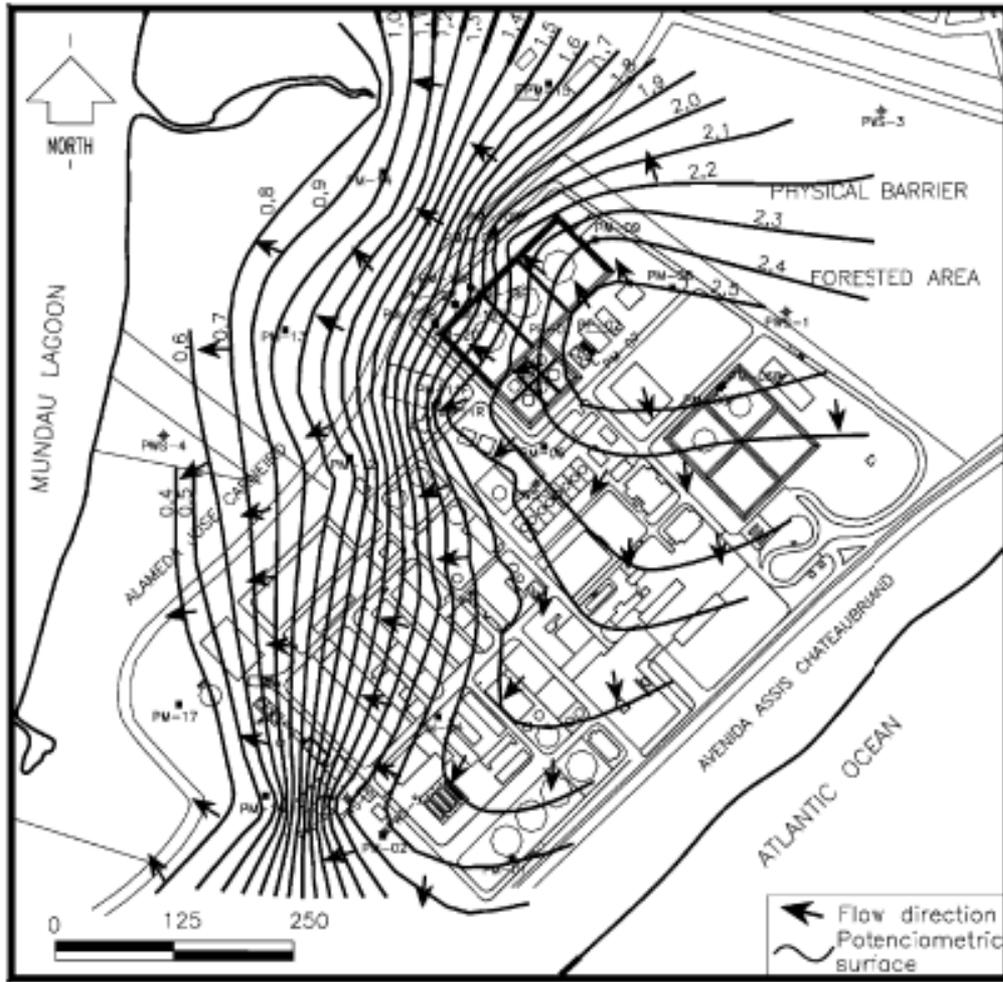


Fig. 3. Site and groundwater flow.

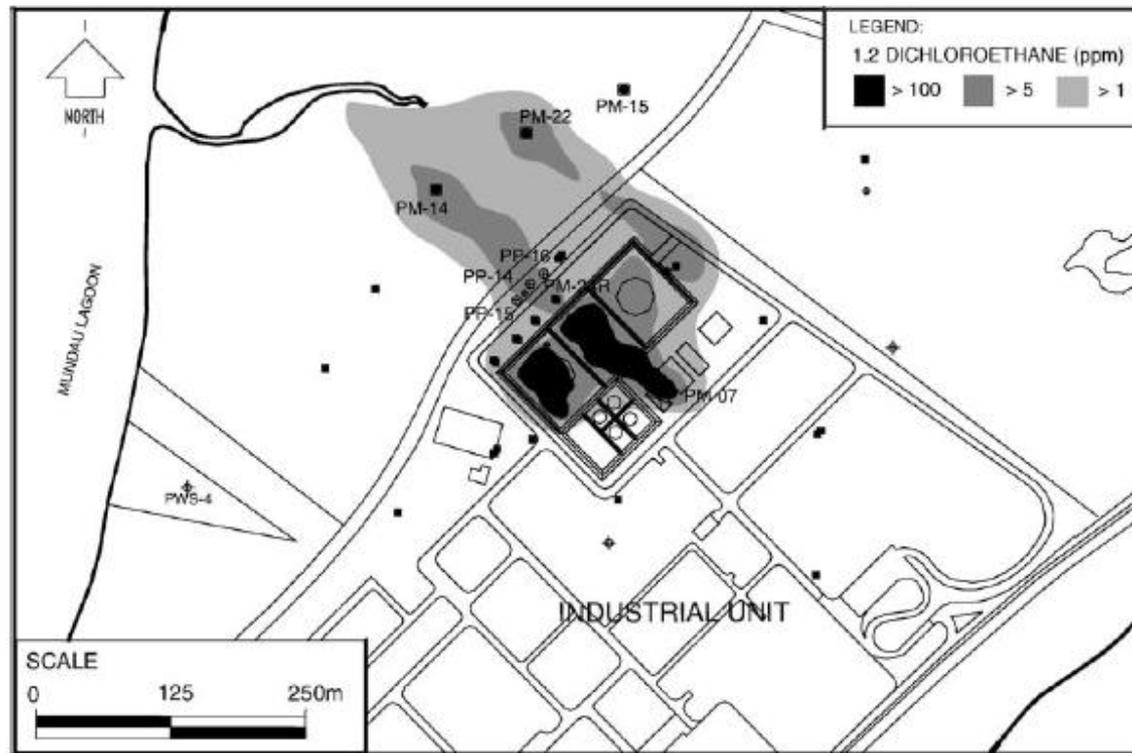


Fig. 6. Distribution of 1,2-DCA at the site.

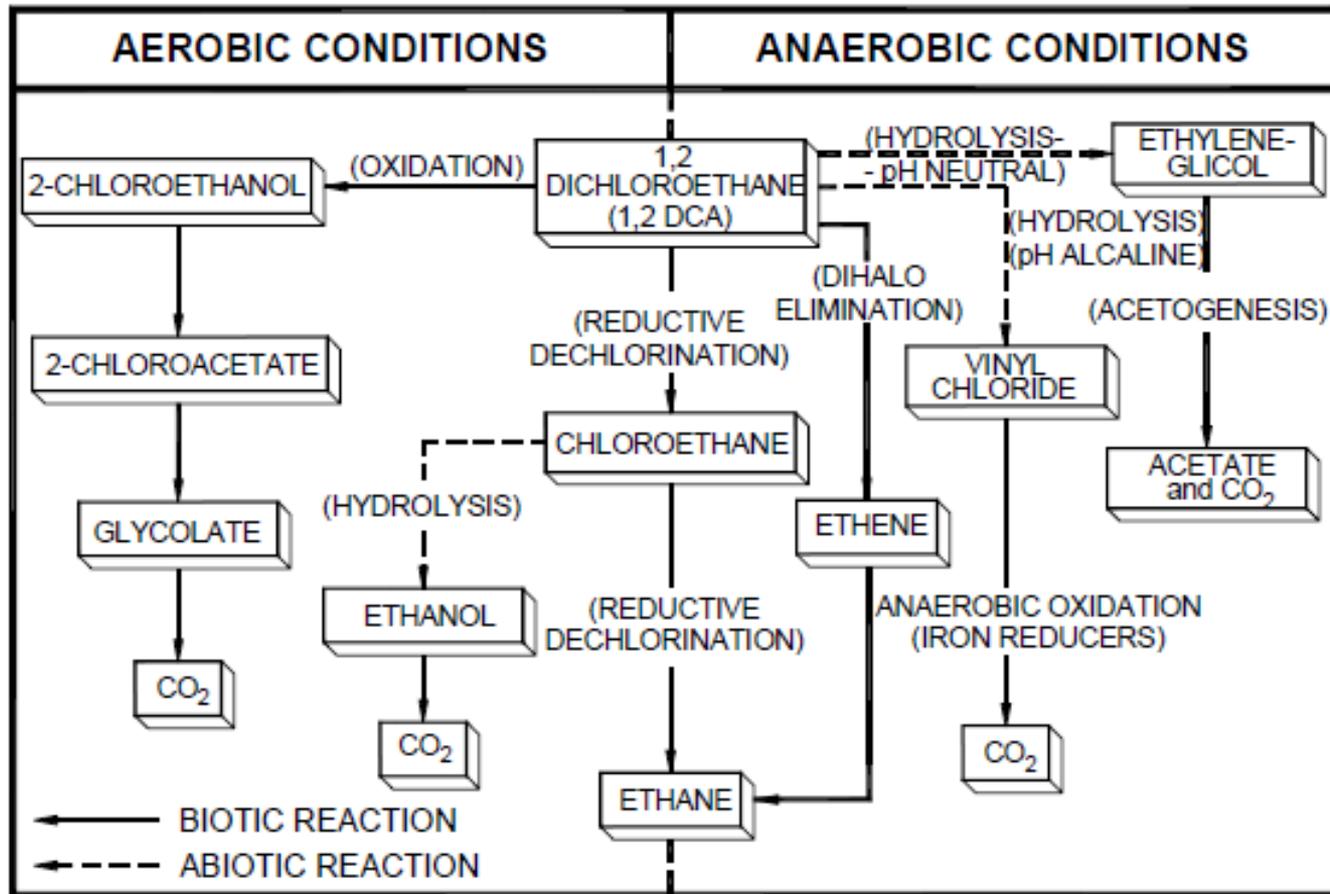


Fig. 5. Degradation paths for 1,2-DCA.

Degradação aeróbia: geralmente biótica

Degradação anaeróbia: biótica (decloração redutiva e dihalo-eliminação)  
abiótica (hidrólise)

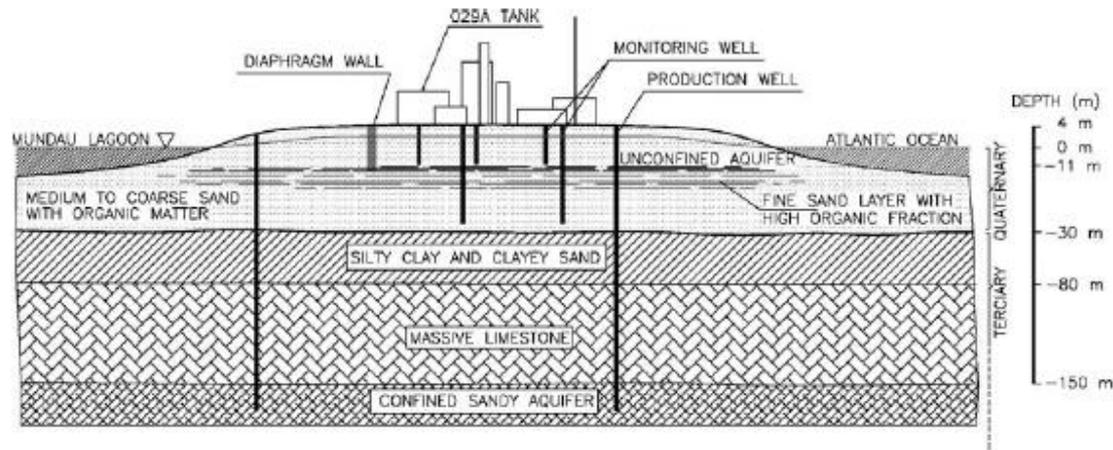


Fig. 4. Schematic geology of the site.

**0-30m: Areia bem graduada sedimentar ( $k = 10^{-4}$  a  $10^{-5}$  m/s)**

**30-80m: Argila siltosa**

**80-150m: Calcário**

**>150m: Arenito (aquífero confinado)**

**A 11 m de profundidade, 4 m de arenito compacto com elevado teor de matéria orgânica,  $k$  entre  $10^{-7}$  e  $10^{-9}$  m/s (limite da infiltração)**

**NA entre 3,5 e 4,5 m de profundidade**

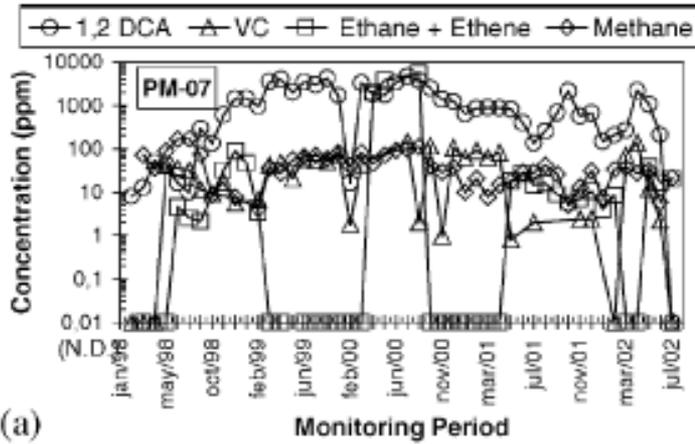
- ▶ Em qualquer ambiente com atividade microbiana, há geralmente uma progressão de condições aeróbias (redutoras) para anaeróbias (metanogênicas).
- ▶ Em zonas alagadiças, o processo é principalmente metanogênico. Há bastante carbono orgânico disponível para doar elétrons para a biodegradação redutiva de solventes organoclorados.
- ▶ Processo de hidrólise abiótica em pH alcalino: 1,2-DCA dissolvido estava sendo naturalmente transformado em VC.
- ▶ Em condições anaeróbias redutoras, 1,2-DCA estava degradando por dihalo-eliminação para eteno.

# Programa de monitoramento

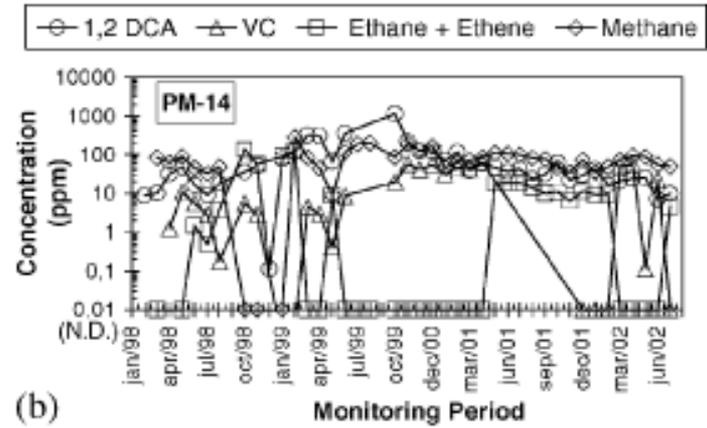
- ▶ Oxigênio dissolvido, potencial redox
- ▶ pH e condutividade elétrica
- ▶ DBO, DQO
- ▶ Sulfatos, nitratos, alcalinidade, ferro
- ▶ Etano, eteno e metano

# Resultados

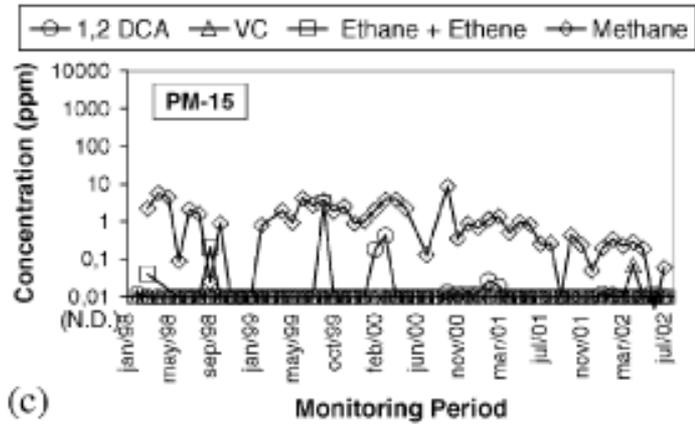
- ▶ Transformação abiótica em cloreto de vinila (pH alcalino)
- ▶ Degradação anaeróbia para eteno
- ▶ Correlação entre metano e eteno (processo metanogênico)



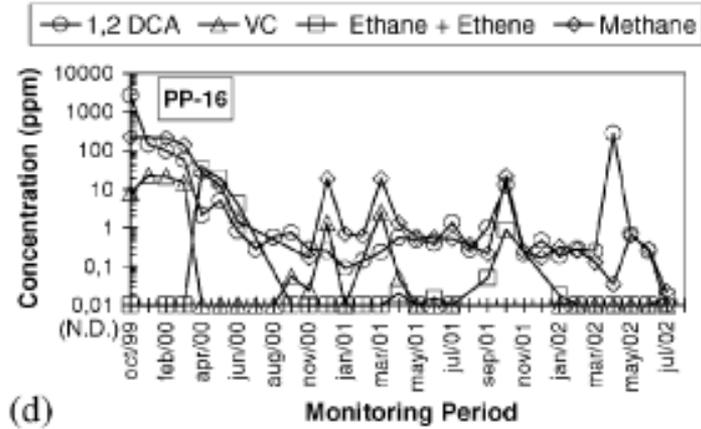
(a)



(b)



(c)



(d)

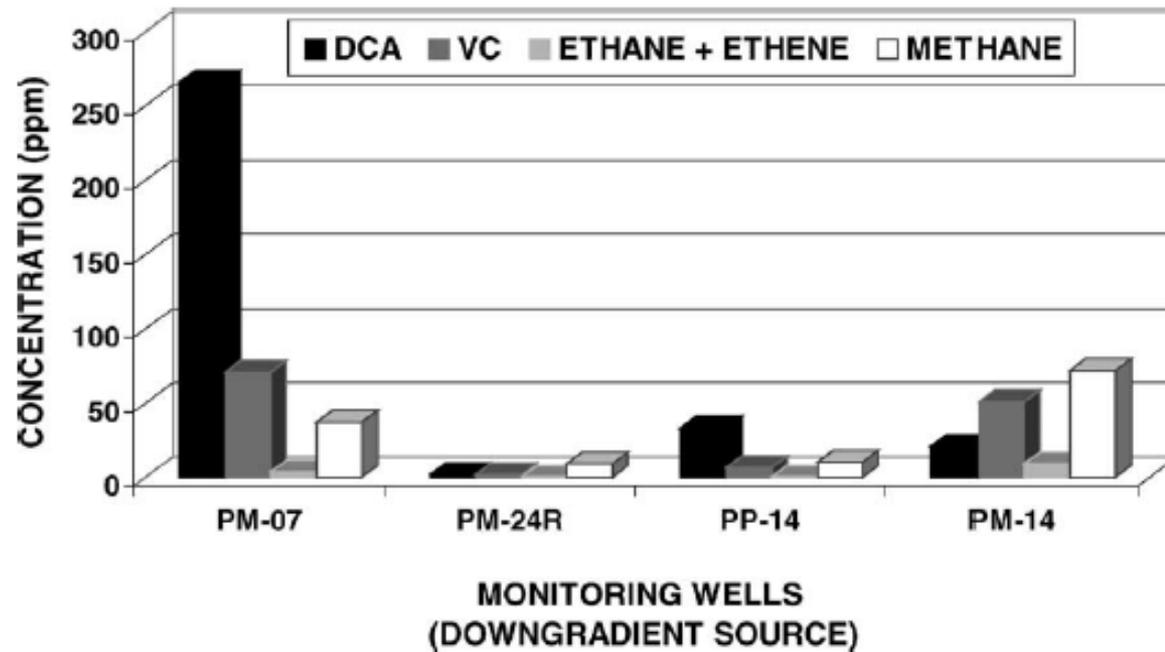


Fig. 10. Monitoring results for 1,2-DCA and its by-products for wells downgradient source.

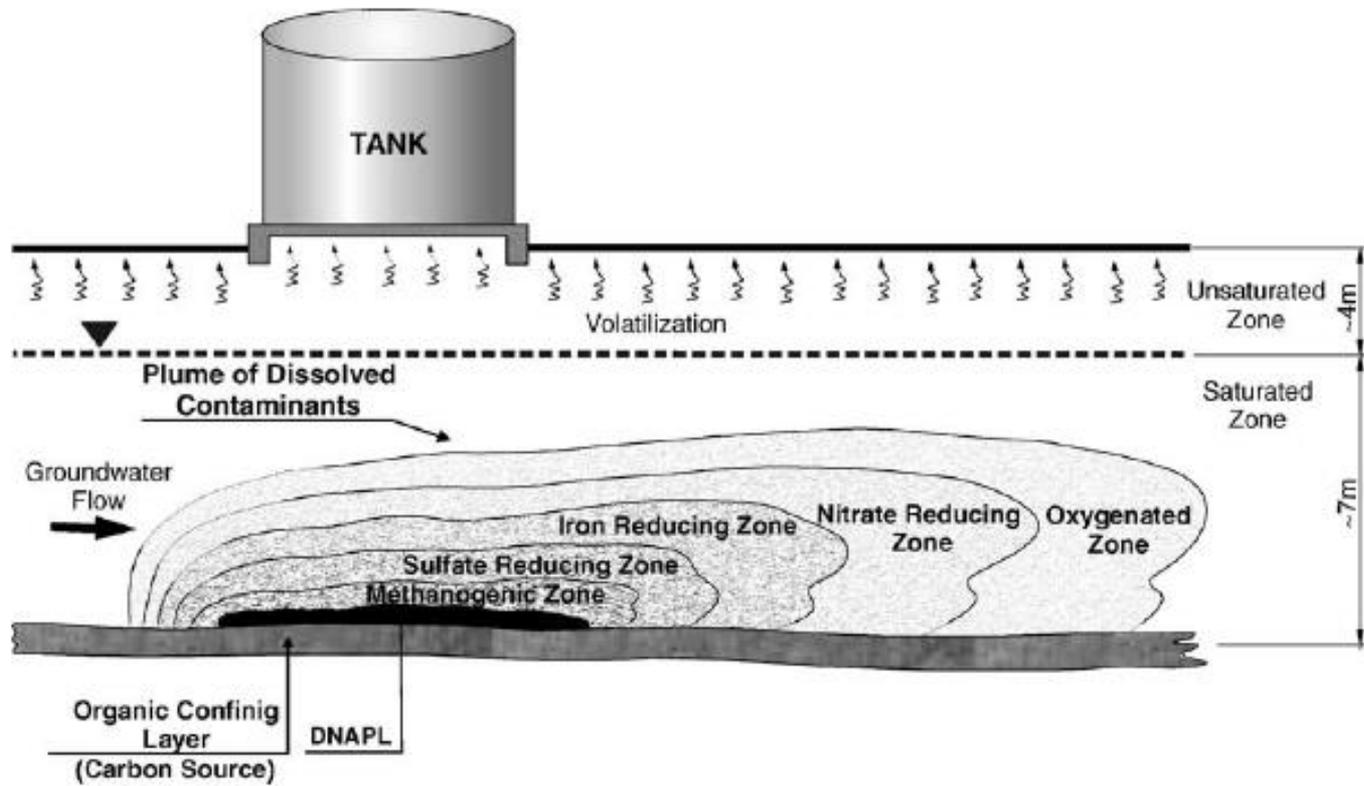


Fig. 8. Schematic section of a hypothetical plume and its various degradation zones.

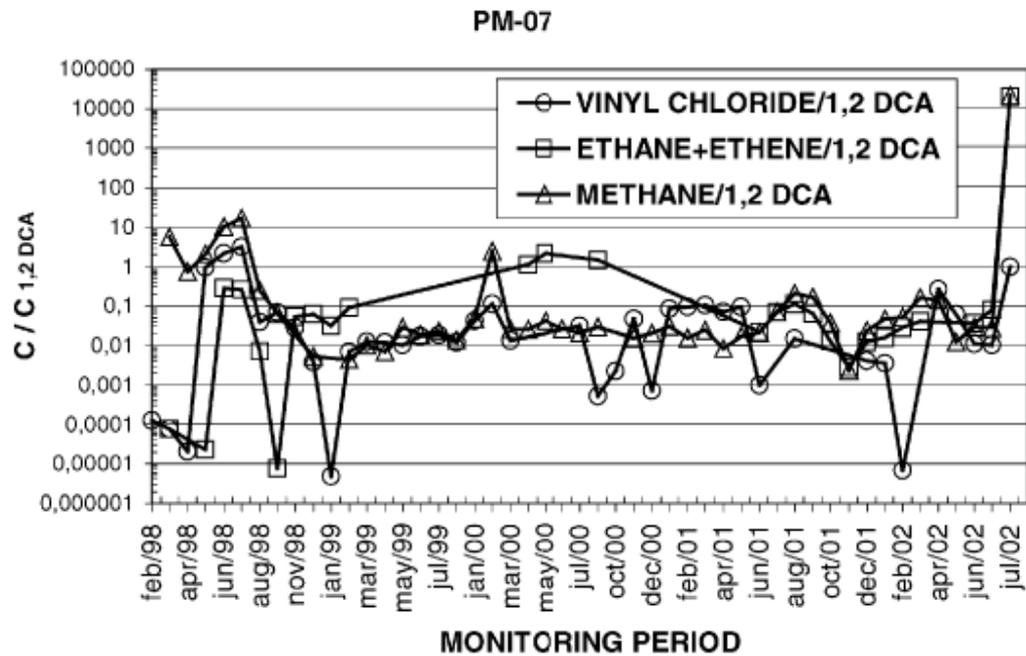


Fig. 9. Time evolution of the normalized concentration of 1,2-DCA and its by-products.

# Conclusões

- ▶ 1,2 DCA está sendo atenuado
- ▶ A meia-vida no ambiente é de 7,5 meses.
- ▶ A atenuação natural não atende os objetivos de remediação

# Air-sparging

- ▶ Aeróbia: oxigênio é o receptor de elétrons; dechlorinação mais rápida e mais completa; contaminantes são a única fonte de carbono.
- ▶ Anaeróbia: outros receptores de elétrons (nitratos,  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ , sulfatos e dióxido de carbono).
- ▶ Espera-se que o 1,2-DCA e VC rapidamente mineralizem para  $CO_2$ , dentro da área de influência de *air sparging*, onde as condições da água subterrânea mudam para aeróbias e oxidantes.
- ▶ Também, na presença de oxigênio e metano, bactérias metanotróficas parecem estar usando o metano produzido na porção anaeróbia da pluma e degradando os contaminantes da zona aeróbia por co-metabolização para produzir  $CO_2$ .