



Introdução à química ambiental e gerenciamento de áreas contaminadas

José Luiz Lima da Silva

Secretaria de
Administração



EXPEDIENTE

Governador de Pernambuco
Paulo Henrique Saraiva Câmara

Vice-governadora de Pernambuco
Luciana Barbosa de Oliveira Santos

•

SECRETARIA DE ADMINISTRAÇÃO

Secretária
Marília Raquel Simões Lins

Secretário Executivo
Adailton Feitosa Filho

Diretora do CEFOSPE
Analúcia Mota Vianna Cabral

Coordenação de Educação Corporativa
Priscila Viana Canto Matos

Chefe da Unidade de Coordenação Pedagógica
Marilene Cordeiro Barbosa Borges

Autor
José Luiz Lima da Silva

Revisão de Língua Portuguesa
Alécia Guimarães

Diagramação
Sandra Cristina da Silva

•

Material produzido pelo Centro de Formação dos Servidores e Empregados Públicos do Poder Executivo Estadual – CEFOSPE

Dezembro 2020 (1ª. ed.)

Ficha catalográfica elaborada pela BPE

S586i Silva, José Luiz Lima da
Introdução à química ambiental e gerenciamento de áreas contaminadas / José Luiz Lima da Silva. – Recife : Centro de Formação dos Servidores e Empregados Públicos do Poder Executivo Estadual, 2020

72f.:il.

Inclui referências.

Material produzido pelo Centro de Formação dos Servidores e Empregados Públicos do Poder Executivo Estadual – CEFOSPE.

1. QUÍMICA AMBIENTAL – ESTUDO E ENSINO. 2. MEIO AMBIENTE – PRESERVAÇÃO. 3. PROTEÇÃO AMBIENTAL. 4. RECURSOS NATURAIS – CONSERVAÇÃO. 5. DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. 6. GESTÃO AMBIENTAL. 7. GESTÃO AMBIENTAL – BRASIL – ESTUDO E ENSINO. I. Título

CDD 54
CDU 540

Sumário

INTRODUÇÃO	5
CAPÍTULO 1	6
INTRODUÇÃO À QUÍMICA AMBIENTAL	6
Porque esse tema?	6
Alguns conceitos e definições.....	7
Ordem de grandeza.....	9
Química Orgânica.....	10
Bioquímica.....	12
Microbiologia.....	12
Biotecnologia.....	12
Ecotoxicologia.....	13
Química Analítica.....	14
Oxirredução.....	14
Substâncias químicas de interesse: A Resolução CONAMA 420/2009	15
Química Verde.....	18
O conceito.....	18
Os doze princípios.....	20
Segundo Princípio, economia de átomos.	21
Terceiro Princípio, redução da toxidade.	22
Quarto Princípio, redução da toxicidade.....	22
Quinto Princípio, substâncias auxiliares seguros	23
Sexto Princípio, eficiência energética.....	23
Sétimo Princípio, fontes renováveis de matéria-prima.	24
Oitavo Princípio, minimizar ou evitar derivatização	24
Nono Princípio, uso de catalizadores.....	24
Décimo Princípio, produtos degradáveis	25
Décimo Primeiro Princípio, controle analítico da poluição	26
Décimo Segundo Princípio, química segura.....	26
CAPÍTULO 2.....	27
ETAPAS DO GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS – GAC	27
Definições e contexto no Brasil.....	27
Modelo conceitual do GAC.....	30
Avaliação preliminar	32
Investigação confirmatória	33
Investigação detalhada	36
CAPÍTULO 3.....	37
AValiação DO RISCO	37
Conceitos	37
Etapas da avaliação de risco.....	38
Caracterização dos cenários de exposição.....	40
Vias de exposição.....	42
Cálculo do ingresso das SQL.....	43
CAPÍTULO 4.....	50
TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	50
Conceitos	50
Tecnologias para remediação	51
Oxidação química	53
Nanorremediação	55
Biorremediação.....	58
Fitorremediação	61
Dessorção térmica in situ.....	63
CAPÍTULO 5.....	67
PLANO DE INTERVENÇÃO	67
Medidas institucionais.....	68
Medidas de engenharia	69
O plano de intervenção	70
CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
REFERÊNCIAS	72
SOBRE O AUTOR	73

INTRODUÇÃO

Como o próprio nome do curso diz, trata-se de um estudo introdutório ao gerenciamento de áreas contaminadas com ênfase na abordagem da química ambiental. Assim no capítulo 1 veremos os conceitos básicos da química que serão utilizados ao longo de toda a apostila, tais como processos enzimáticos, toxicidade, demandas química e biológica de oxigênio, oxirredução, entre outros.

O capítulo 2 traz as etapas do gerenciamento de áreas contaminadas, tais como a avaliação preliminar, a elaboração do modelo conceitual, e as avaliações confirmatória e detalhada, e como são importantes para o próximo capítulo.

No capítulo 3 temos a avaliação do risco à saúde humana, um conceito fundamental para o gerenciamento de áreas contaminadas. Tanto a percepção, quantificação e gerenciamento, quanto a comunicação do risco possuem grande importância para se definir os projetos de remediação e recuperação de áreas contaminadas.

As tecnologias de remediação serão observadas no capítulo 4, onde escolhemos cinco técnicas dentre as várias disponíveis na literatura, a saber: a oxidação química, a nanorremediação, a biotecnologia utilizando microrganismos, a fitorremediação e a dessorção térmica in situ.

Por fim abordaremos no capítulo 5 o plano de intervenção de áreas contaminadas. Mostrando suas etapas e definindo as medidas de engenharia e institucionais, descrevendo o papel de cada um dos atores da sociedade, envolvidos no gerenciamento compartilhado das áreas contaminadas.

Por ser introdutória, não possui senão tópicos e abordagens gerais, deixamos alguns assuntos para as apresentações, funcionando como material complementar, e ainda, outros tantos poderão ser consultados, para aprofundamento das pesquisas, nas referências utilizadas na construção desse texto.

Boa leitura e bons estudos.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO À QUÍMICA AMBIENTAL

Porque esse tema?

Podemos definir a Química Ambiental como sendo um conjunto de técnicas e conhecimentos em torno da Química com o propósito de tratar dos problemas ambientais, como, por exemplo, o gerenciamento de áreas contaminadas, desde o diagnóstico dos estudos de passivo ambiental até os modelos conceituais de intervenção envolvendo tecnologias de remediação de solo e água.

O controle da poluição é outro aspecto relevante, embora não seja alvo do interesse de nosso curso que tem por objetivo o tema da recuperação de áreas contaminadas, deixamos a abordagem da prevenção para outro módulo.

Nesse contexto vale entender a importância da Química para o domínio de situações envolvendo a contaminação do solo e da água subterrânea, que para o desenvolvimento deste material de consulta definiremos estes compartimentos como exclusivos, assim sendo não iremos nos ocupar nesse volume das situações envolvendo poluição do ar, de águas superficiais e de estuários marinhos.

Acidentes ambientais envolvendo produtos químicos, onde os recursos de prevenção não foram suficientes ou eficazes, possuem reflexos cuja abordagem é bastante complexa e envolve um volume financeiro muito elevado. Daí a importância de se conhecer as bases conceituais dos processos envolvidos.

Mais a frente faremos um recorte na Resolução CONAMA n.º 420 de 2009 que será um dos documentos norteadores de nosso estudo. É um marco legal de grande importância para o GAC (Gerenciamento de Áreas Contaminadas), nele e nas demais referências será notória a presença da Química Ambiental e das outras químicas, por assim dizer, o que confirma a ideia de abordarmos o assunto do ponto de vista desta ciência.

Para efeito de informação adicional nessa introdução, em 2016 o IPT de São Paulo, lançou o livro Panorama do Gerenciamento de Áreas Contaminadas, onde o referido Instituto revela, por exemplo, a quantidade total de áreas contaminadas em processo de gerenciamento pelo mundo e o investimento financeiro envolvido no processo, respectivamente 294.000 áreas e 209 bilhões de dólares.

Alguns conceitos e definições

Para nos entendermos melhor listar alguns conceitos e definições básicas no que diz respeito ao gerenciamento de áreas contaminadas, baseados principalmente na Resolução CONAMA 420/2009 e em outras fontes, que irão aparecer com frequência ao longo do nosso curso.

- **Agrotóxicos:** compostos químicos de estrutura molecular complexa, com ecotoxicidade pronunciada, utilizados na agricultura para o controle de infestações de organismos que podem prejudicar o desenvolvimento das culturas de interesse
- **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
- **Avaliação preliminar:** levantamento inicial, realizado através de entrevistas e consulta de banco de dados as informações históricas disponíveis, e inspeção do local, com o objetivo principal de encontrar evidências, indícios ou fatos que indiquem a possibilidade da existência de contaminação na área.
- **Avaliação do risco:** é a identificação, avaliação e quantificação dos fatores que caracterizam os riscos à saúde humana ou integridade do meio ambiente, diante de um perigo.
- **Bioestimulação:** Técnica biotecnológica na qual os microrganismos são estimulados a atuarem sob condições melhoradas com fim de biodegradar um composto contaminante.
- **BTEX:** representa as iniciais de um importante grupo de compostos químicos formado por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, envolvidos em contaminação por gasolina.
- **Bioacumulação:** é o processo pelo qual uma substância ou composto químico se acumula nos organismos ao longo da cadeia trófica.
- **Biodegradabilidade:** Propriedade de determinados compostos ou materiais cuja a estrutura molecular não impede que os organismos presentes no meio ambiente possam utilizar a mesma como fonte de energia num processo de degradação.
- **Bioindicadores:** organismos utilizados para o monitoramento da qualidade ambiental devido as suas exigências de condições de sobrevivência favoráveis específicas.
- **Biomassa:** massa de matéria orgânica formada a partir de organismos ou como resultado de processos envolvendo estes, podendo ser quantificada e convertida em energia.
- **Carcinogênico:** substância ou composto químico relacionado ao desenvolvimento de células cancerosas.
- **Contaminação:** entende-se como a concentração de compostos químicos, decorrentes de atividades antrópicas, que restringem a utilização dos recursos ambientais impactados para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana.

- COVS: sigla que representa grupo de compostos orgânicos voláteis.
- DBO: sigla formada pelas iniciais da demanda biológica de oxigênio, ou seja, o consumo de oxigênio dissolvido realizado por organismos em meio aquático.
- DQO: representa as iniciais da demanda química de oxigênio, nesse caso determinada pela presença de compostos químicos que provocam o consumo de oxigênio dissolvido em processos e reações em meio aquático.
- Ecotoxicidade: Propriedade característica de certos compostos ou substâncias que pode causar impacto negativo nos organismos e estruturas ecológicas.
- Fase livre: ocorre como fase separada de água formada por substância ou produto químico imiscível.
- Fitorremediação: tecnologia que utiliza vegetação, enzimas de origem vegetal e outros processos para remover, isolar, transportar e destruir contaminantes do solo.
- HPA: grupo de compostos orgânicos formado por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
- Investigação confirmatória: Etapa do GAC onde se confirmam ou não os dados e informações obtidos na Análise Preliminar.
- Investigação detalhada: Etapa do GAC onde se fará a quantificação e o dimensionamento da área contaminada e dos contaminantes envolvidos.
- Limite de detecção: Valor mínimo que determinado equipamento ou método analítico possui para determinado analito, ou seja, determinado composto ou substância dentro de um determinado intervalo de confiança, sem necessariamente ser quantificado.
- Limites de quantificação: Valor mínimo em que um método analítico e equipamentos envolvidos para que possa ser quantificado um analito com precisão e exatidão aceitáveis.
- Lixiviação: Processo no qual há a transferência de massa de substâncias e compostos presentes em um meio sólido para um meio aquoso sob determinadas condições do meio.

- Nanorremediação: Técnica de remediação baseada em nanopartículas e em suas propriedades, baseada em processos de oxirredução.
- NAPLS: Sigla em inglês que significa substâncias líquidas presentes em fase não aquosa, ou seja, substâncias ou compostos que sejam imiscíveis em água ou tenham baixíssima solubilidade na mesma, podendo ser mais densas ou menos densas que a água.
- Mutagenicidade: Propriedade de certas substâncias ou compostos de interferirem na formação celular em nível genético, está associado à má formação fetal e no desenvolvimento de doenças congênitas.
- OD: É a concentração de oxigênio dissolvido em meio aquoso, ou seja é a disponibilidade de oxigênio livre para consumo das espécies aquáticas.
- Oxirredução: Fenômeno eletroquímico envolvendo espécies que estão sofrendo oxidação (perda de elétrons) ou redução (ganho de elétrons).
- Passivo Ambiental: Massa de contaminante detectado em dado local e que está ligado aos impactos negativos locais.
- Perigo: Situação inerente a determinados processos ou materiais que podem provocar danos à integridade das pessoas, não pode ser controlado ou quantificado, está envolvido com a avaliação do risco.
- pH: Número adimensional que caracteriza um determinado ambiente químico como sendo ácido, neutro ou básico, conforme esteja na faixa de 0 a 6, 7, e de 8 a 14, respectivamente.
- POPS: É a sigla de poluentes orgânicos persistentes, grupo de compostos que exigem muito para serem degradados.
- Remediação: Conjunto de processos e técnicas com objetivo de reduzir as massas de contaminantes presentes numa área contaminada, é parte importante do GAC e das medidas de intervenção.

Ordem de grandeza

Em se tratando de valores, os resultados analíticos das amostras ambientais possuem ordem de grandeza bastante pequena, são expressas em ppm e ppb, partes por milhão e bilhão respectivamente, assim sendo temos uma visão bem clara de como é sério o tema

abordado, ou seja, se nos deparamos com um resultado de $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, que representa 5 ppb, estamos falando de 0,000005 g por litro de água, aparentemente muito pouco, mas se o composto em estudo for benzeno estamos tratando justamente do seu limite permissível em água segundo o anexo II da Resolução CONAMA 420/2009.

Podemos fazer algumas críticas às referências que estão norteando as normas técnicas quanto aos limites permitidos para consumo humano como também à listagem dos compostos químicos de interesse.

Em relação aos limites, é ponto controverso no meio acadêmico, pois vários centros de pesquisa pelo mundo já demonstraram que vários compostos são perigosos mesmo estando em níveis de concentração várias vezes abaixo do seu limite permitido. Assim é razoável afirmar que dificilmente uma pessoa consiga ingerir água com segurança, contendo alguma substância estranha, mesmo que em concentrações admitidas pela legislação.

Dentro dos objetivos do nosso curso está correta interpretação dos resultados encontrados nas investigações ambientais, essas interpretações, embora pautadas pelas normas técnicas e legislação ambiental, exige que o bom senso refine o parecer de quem seja responsável em acompanhar o gerenciamento, de maneira que seja emitido uma decisão ambientalmente correta.

Outra observação crítica sobre o conteúdo das tabelas dos compostos e substâncias de interesse, diz respeito à quantidade desses compostos. Na referida tabela temos cerca de 82 substâncias das quais 20 são inorgânicas e 62 orgânicas. Hoje existem em torno de 19 milhões de compostos orgânicos, ou seja, o que temos no Brasil em termos de tabela para consulta é de 0,0003% do que se conhece. Mesmo a US EPA, referência internacional só dispõe de aproximadamente 2.000 substâncias, algumas ainda em estudo.

É bastante séria a situação, pois dentro desse conjunto de compostos existem muitos cujos estudos de ecotoxicidade não são conclusivos ou sequer existem, são os chamados contaminantes emergentes, tais como fármacos, cosméticos, hormônios sintéticos e agrotóxicos que estão presentes no nosso dia a dia e não conhecemos as consequências desse uso em toda a sua extensão, contudo não iremos aprofundar mais esse tema pois será tratado em outro volume e em outro curso.

Química Orgânica

O conceito clássico de Química Orgânica é que se trata da química do carbono, pois este é o elemento chave de todos os compostos estudados por esta ciência. Para este curso não

iremos aprofundar ou detalhar as funções e reações que envolvem esses compostos, dando ênfase à importância desse estudo em paralelo a este material de consulta.

A maioria dos compostos que iremos avaliar em nossos estudos de casos nos próximos capítulos são orgânicos, quais sejam os agrotóxicos, já que na nossa base de referência estão os estudos e pesquisas realizados e publicados pelo IPT de São Paulo entre os anos 2014 e 2016, envolvendo processos de remediação de áreas contaminadas por organoclorados. A principal característica desses compostos é a sua extrema estabilidade química, significa que, uma vez em contato com o meio ambiente, será muito difícil sua remoção por mecanismos simples ou sem a intervenção humana.

O desenvolvimento desse ramo da Química produziu, como vimos, uma quantidade espantosa de compostos cujas estruturas são muito complexas e em casos de acidentes, causam impactos desastrosos, de reversão morosa e onerosa. Isso se deve ao fato de não existir por parte dos organismos e das condições naturais meios para degradar tais substâncias ou reduzir as mesmas a moléculas menores ou biodegradáveis.

Materiais como polímeros, fármacos e combustíveis, dão uma ideia da amplitude do assunto. A petroquímica e a carboquímica proporcionaram conforto e riqueza, contudo o estilo de vida das pessoas e as opções por processos que menosprezaram o conceito de sustentabilidade levaram ao status de degradação atual do meio ambiente, comprometendo os recursos naturais como o ar e a água, e a qualidade de vida, pois conceitos de saúde e bem estar passam por séria revisão.

O episódio dos plásticos, por exemplo, já seria suficiente para repensarmos nosso estilo de vida. Quando sabemos que esses materiais vão demorar séculos para se degradarem na natureza e que a vida nesse planeta está seriamente ameaçada pela produção e descarte incorreto desses produtos. Vejam como exemplo a situação atual em que o mundo enfrenta uma pandemia de proporções globais, a produção e uso de descartáveis nunca foi tão intensa, de tal forma que se continuarmos nesse ritmo a quantidade de materiais plásticos nos oceanos triplicará até 2040, diz o estudo da ONG Associação Internacional de Resíduos Sólidos.

Nas próximas páginas veremos outras áreas da Química e da Biologia que irão ampliar e complementar estes conceitos iniciais, lembrando que se trata de um texto introdutório ao tema gerenciamento de áreas contaminadas e que cada um desses assuntos são praticamente um curso a parte no universo de conhecimentos necessários para desenvolver esse trabalho, daí as equipes serem multidisciplinares, envolvendo a atuação de profissionais de várias formações.

Bioquímica

Como o próprio termo sugere, é o ramo da química que se interessa pelas fenômenos envolvendo organismos vivos ao nível molecular. Esses fenômenos ocorrem no interior das células e respondem pela manutenção da vida das espécies, envolvendo processos metabólicos como crescimento e nutrição.

Compostos como lipídeos, carboidratos e proteínas são os principais responsáveis pelo que chamamos de vida biológica aqui na Terra. Essas moléculas juntamente com água e energia, formam a complexa rede de fenômenos bioquímicos. Para o nosso curso vai interessar entendermos de perto as proteínas, mais especificamente as enzimas.

As enzimas são tão ativas e funcionais que parecem seres vivos, são proteínas com funções especiais, vão além do fornecimento de aminoácidos, são consideradas catalisadores naturais, e como tais favorecem reações que seriam impossíveis sem a sua presença, podemos dizer que sem a sua atividade a vida como nós conhecemos não existiria.

Por conta de suas propriedades catalíticas, essas biomoléculas são amplamente utilizadas em processos de recuperação de áreas contaminadas, sua aplicação favorece a atividade microbiana, que como veremos mais a frente, possui o protagonismo na descontaminação de solo e água.

Microbiologia

Microbiologia se ocupa justamente do estudo dos microrganismos e, no nosso caso, daqueles que são utilizados em processos de recuperação de áreas contaminadas. Na natureza o que ocorre é uma atividade conjunta da microbiota local, não há apenas um organismo envolvido na degradação dos compostos contaminantes. Esse consórcio microbiano possui vários participantes, dentre os quais se destacam os fungos e as bactérias.

Para que esses organismos possam atuar se faz necessário que as condições ambientais sejam favoráveis, a saber o pH, oxigênio disponível, temperatura do meio e fonte de energia ou nutrientes, para que as reações envolvidas na biodegradação possam acontecer.

Biotecnologia

Não é de hoje que o ser humano utiliza de processos naturais para satisfazer suas necessidades, alimentos, remédios, pigmentos, combustíveis, e uma gama bastante variada de produtos e processos.

Podemos dizer que a biotecnologia reproduz em escalas menores o que ocorre na natureza, por exemplo a biodegradação de determinado composto, que para o microrganismo

envolvido é um substrato, um nutriente. Assim os organismos precisam de energia e o que se faz é oferecer o contaminante como possível fonte de carbono.

Um exemplo clássico disso é a produção de metano na biodegradação de material orgânico existente em aterros sanitários, onde a metanogênese é promovida por ação bacteriana. O biogás é importante fonte de energia e seria simplesmente lançado na atmosfera em processos que ocorrem na natureza, por exemplo nos pântanos, ou mesmo nos lixões.

Os processos fermentativos são outro exemplo onde a biotecnologia é aplicada, produção de bebidas e derivados lácteos, combustíveis de matriz renovável como o álcool de cana de açúcar ou bambu.

Pode-se condicionar certos microrganismos a se nutrirem de determinados compostos e assim produzirem cepas de organismos modificados, capazes de biodegradar o que antes seria uma substância recalcitrante ou de grande complexidade. Esses organismos poder ser aqueles que antes já habitavam determinada área agora contaminada, ou podem ser introduzidos no meio para cooperar com a biota autóctone.

Há também o que se chama de bioestimulação, que seria potencializar os processos naturais com recursos tais que favoreçam o crescimento e desempenho da biota local, que nesse caso aceleraria a biodegradação e recuperação da área contaminada.

Ecotoxicologia

A ecotoxicologia estuda os impactos causados por substâncias químicas na estrutura ecológica do meio ambiente, assim ela difere da toxicologia pelas dimensões analisadas. A ecotoxicologia se ocupa dos efeitos tóxicos provocados por poluentes nos organismos no solo, na água ou ar, num contexto integral.

Estuda as vias de entrada desses contaminantes e as consequências desse contato com os seres vivos, como a mutagênese, a carcinogênese, e a intoxicação crônica e aguda, associando esses fatores a doenças que são relacionadas à áreas contaminadas.

Utiliza métodos e ensaios de ecotoxicidade por meio de bioindicadores, que são organismos cujas exigências e necessidades os tornam referência de qualidade ambiental, nos diversos compartimentos, pois tais seres são extremamente sensíveis às variações do meio e suas alterações impactam diretamente em sua sobrevivência.

São exemplos desses bioindicadores o microcrustáceo *daphnia magna*, as algas marrons e vermelhas. A presença ou ausência de determinadas espécies são indicativos das condições ambientais. Assim no caso das algas marrons e vermelhas temos na sua proliferação indicativo

de desequilíbrio no ambiente marinho nas chamadas marés vermelhas. Em se tratando de rios e lagos, o surgimento das baronesas, macrófitas aquáticas, significa eutrofização do meio.

Outro aspecto interessante da ecotoxicologia é a análise da bioacumulação dos compostos na cadeia trófica, dado muito importante porque essa acumulação representa a persistência do contaminante no meio e como a transferência de massa ocorre, por exemplo, do solo para as plantas, das plantas para os herbívoros e destes para os carnívoros, como o ser humano.

A ecotoxicologia se apoia nos conhecimentos da biologia, da bioquímica, da epidemiologia, da legislação ambiental, da química analítica, e faz com que esses conhecimentos respondam aos questionamentos ambientais revelando a dinâmica de um contaminante desde o meio contaminado até os receptores e todas as consequências desse contato.

Química Analítica

É a parte da química que se ocupa da análise das concentrações de um composto ou substância de interesse fazendo uso das características de cada analito, utilizando equipamentos e metodologias para ampliar o conhecimento e o controle das intervenções realizadas nas áreas contaminadas.

Trata-se de uma ferramenta poderosa para determinar as mediadas de intervenção, como os processos de remediação, pois permite a percepção de como escolher as técnicas mais adequadas e ao monitoramento das áreas em processo de reabilitação ou já recuperadas.

O avanço da tecnologia permitiu que sofisticados equipamentos de laboratório fossem levados ao campo, e dessa forma o processo de monitoramento atingisse seus objetivos em tempo real, o que representa uma segurança maior para lidar com esse tipo de controle, e quanto mais dados mais conhecimento e capacidade de intervir nos problemas enfrentados.

A partir das análises de passivo ambiental podemos dimensionar a área atingida e equacionar as abordagens mais pertinentes no que diz respeito às alternativas disponíveis no tratamento e recuperação dos sítios atingidos.

Oxirredução

Fenômeno eletroquímico caracterizado pela transferência de elétrons entre espécies químicas, onde um dado elemento se reduz, porque recebeu elétrons e um outro se oxida por ter perdido elétrons, daí o termo oxirredução. Para os eventos envolvendo contaminação ambiental, esse fenômeno é muito importante por explicar as causas de certos acidentes, por exemplo um tanque subterrâneo de armazenamento de combustíveis muito utilizado em

postos de combustíveis, se esse tanque é muito antigo e está localizado num solo corrosivo, a chance de haver ruptura nas paredes devidas à corrosão é bastante grande, e corrosão é uma reação de oxirredução.

No tocante às tecnologias que iremos abordar no capítulo 4, duas delas se baseiam em oxirredução, quais sejam os processos de oxidação química e a nanorremediação. Além disso temos que entender que os processos de degradação e biodegradação dos compostos contaminantes passam por etapas de oxirredução.



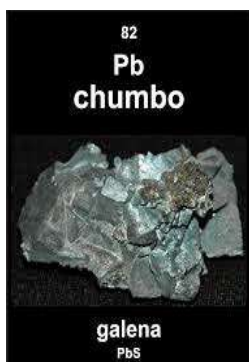
Substâncias químicas de interesse: A Resolução CONAMA 420/2009

Nessa seção iremos fazer um recorte do Anexo II da referida Resolução, em cuja tabela da página seguinte, destacamos alguns compostos para discutirmos suas características, que são representativas dos grupos nos quais estão inseridos.

ANEXO II

LISTA DE VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS E PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Substâncias	CAS nº	Solo (mg.kg-1 de peso seco) (1)					Água Subterrânea (µg.L-1)
		Referência de qualidade de Prevenção	Investigação			Investigação	
			Agrícola APMáx	Residencial	Industrial		
Inorgânicos							
Alumínio	7429-90-5	E	-	-	-	-	3.500**
Antimônio	7440-36-0	E	2	5	10	25	5*
Arsênio	7440-38-2	E	15	35	55	150	10*
Bário	7440-39-3	E	150	300	500	750	700*
Boro	7440-42-8	E	-	-	-	-	500
Cádmio	7440-48-4	E	1,3	3	8	20	5*
Chumbo	7440-43-9	E	72	180	300	900	10*
Cobalto	7439-92-1	E	25	35	65	90	70



No primeiro grupo, dos inorgânicos, destacamos o chumbo, muito utilizado na indústria de pilhas e baterias, na produção de ligas metálicas especiais, equipamentos eletrônicos, e como isolante para processos envolvendo elementos radioativos, como os emissores de raios-x.

Está associado a doenças ocupacionais como o saturnismo, provocando alterações neuropsicológicas, insuficiência renal crônica e infertilidade masculina, pode também favorecer o surgimento de células cancerosas e provocar óbitos.

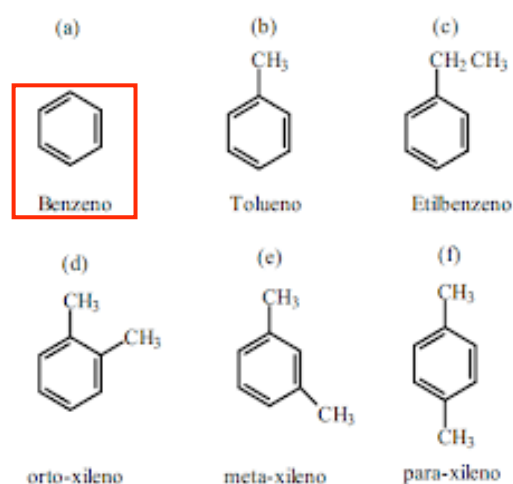
É representativo dos chamados metais pesados, como mercúrio, cádmio, cromo hexavalente e manganês, que possuem efeito cumulativo nos organismos.

Níquel	7440-02-0	E	30	70	100	130	20
Nitrato (como N)	797-55-08	E	-	-	-	-	10.000*
Prata	7440-22-4	E	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	E	5	-	-	-	10*
Vanádio	7440-62-2	E	-	-	-	1000	-
Zinco	7440-66-6	E	300	450	1.000	2.000	1.050**
Hidrocarbonetos aromáticos voláteis							
Benzeno	71-43-2	na	0,03	0,06	0,08	0,15	5*
Estireno	100-42-5	na	0,2	15	35	80	20*

Benzeno é nosso próximo destaque. É um composto orgânico aromático caracterizado por um anel, o que lhe confere grande estabilidade química. Está presente na gasolina, na fumaça do cigarro e nos laboratórios químicos como solvente. É muito importante para a síntese de outros compostos aromáticos policíclicos utilizados pela indústria.

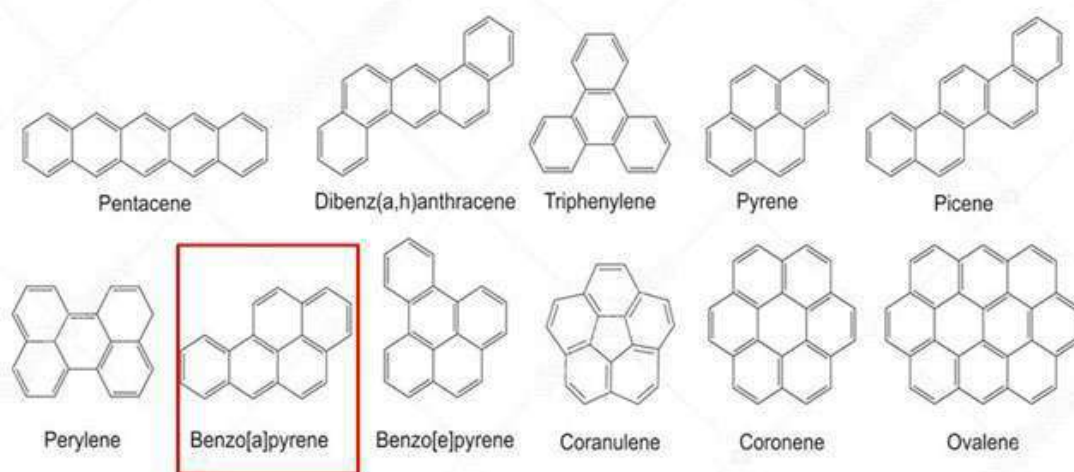
Faz parte do chamado grupo de BETEX, formado por tolueno, etilbenzeno e os xilenos (orto, meta e para)

A intoxicação por benzeno tem como efeitos observados a perda da visão e audição, além de ser mutagênico ligado à má formação embrionária e no desenvolvimento de aplasia da medula óssea e leucemia.



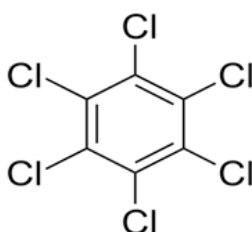
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos							
Antraceno	07/12/20	na	0,039	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno	56-55-3	na	0,025	9	20	65	1,75
Benzo(k)fluoranteno	207-06-9	na	0,38	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	na	0,57	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	50-32-8	na	0,052	0,4	1,5	3,5	0,7*

O benzo-a-pireno é um composto policíclico que pertence ao grupo dos hidrocarbonetos poliaromáticos ou HPA, formado por pentaceno, dibenzo (a,h)antroceno, trifenileno, pireno, entre outros, presente na composição do óleo diesel. Está ligado à má formação fetal, abortos espontâneos, infertilidade, problemas neurológicos, além de ser carcinogênico.



1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	634-66-2	na	0,16	-	-	-	-
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	634-90-2	na	0,01	-	-	-	-
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	95-94-3	na	0,01	-	-	-	-
Hexaclorobenzeno	118-74-1	na	0,003(3)	0,005	0,1	1	1*
Etanos clorados							
1,1-Dicloroetano	75-34-2	na	-	8,5	20	25	280
1,2-Dicloroetano	107-06-2	na	0,075	0,15	0,25	0,50	10*
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	na	-	11	11	25	280

Outro composto em destaque é o hexaclorobenzeno, ligado à depressão do sistema imunológico, enfraquecimento ósseo, lesão da medula óssea e carcinogênese. Possui grande estabilidade química e, por isso, persiste no meio ambiente e é bioacumulado na cadeia trófica. É usado na agricultura como fungicida no tratamento de sementes, na indústria de pigmentos e corantes, para a fabricação de artefatos explosivos e na produção de borracha sintética.

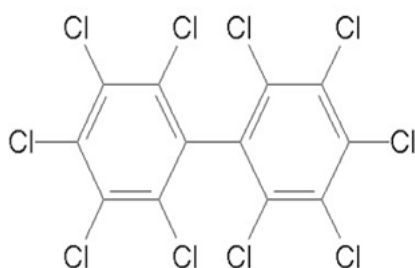


Pesticidas organoclorados							
Aldrin	309-00-2	na	0,015	0,003	0,01	0,03	(d)*
Dieldrin	60-57-1	na	0,043	0,2	0,6	1,3	(d)*
Endrin	72-20-8	na	0,001	0,4	1,5	2,5	0,6*
DDT	50-29-3	na	0,010	0,55	2	5	(c)*
DDD	72-54-8	na	0,013	0,8	3	7	(c)*
DDE	72-55-9	na	0,021	0,3	1	3	(c)*
HCH beta	319-85-7	na	0,011	0,03	0,1	5	0,07
HCH – gama (Lindano)	58-89-9	na	0,001	0,02	0,07	1,5	2*
PCBs							
TOTAL	-	na	0,0003 (3)	0,01	0,03	0,12	3,5

O isômero gama do hexacloro ciclohexano (γ -HCH) ou como é comercialmente conhecido, Lindano, é um organoclorado utilizado como pesticida. Como os outros compostos vistos anteriormente é bioacumulado pelos organismos devido à sua estabilidade química e possui alta toxicidade. Está associado a casos de câncer, osteoporose, hepatopatias e disfunções de medula.

Pesticidas organoclorados							
Aldrin	309-00-2	na	0,015	0,003	0,01	0,03	(d)*
Dieldrin	60-57-1	na	0,043	0,2	0,6	1,3	(d)*
Endrin	72-20-8	na	0,001	0,4	1,5	2,5	0,6*
DDT	50-29-3	na	0,010	0,55	2	5	(c)*
DDD	72-54-8	na	0,013	0,8	3	7	(c)*
DDE	72-55-9	na	0,021	0,3	1	3	(c)*
HCH beta	319-85-7	na	0,011	0,03	0,1	5	0,07
HCH – gama (Lindano)	58-89-9	na	0,001	0,02	0,07	1,5	2*
PCBs							
TOTAL	-	na	0,0003 (3)	0,01	0,03	0,12	3,5

A bifenila policlorada (PCB) é conhecida comercialmente como Ascarel. Por serem praticamente incombustíveis e terem grande estabilidade química, esse composto foi largamente utilizado na fabricação de fluidos dielétricos e de corte. Contudo estudos



revelaram sua toxicidade e seu uso e fabricação foram proibidos em vários países, incluindo o Brasil, que importava todo o estoque de que precisava para os chamados “óleos de transformadores”. Está associada a patologias do fígado, osteopatias e câncer. É bioacumulado na cadeia trófica

Química Verde

O conceito

Historicamente as atividades produtivas na área de química normalmente são consideradas como sendo de risco e possuem grande potencial de poluição, dessa forma

as atividades ligadas à química são frequentemente relacionadas, direta ou indiretamente, à maioria dos casos de acidentes ambientais, tendo em vista que trabalha com substâncias muitas vezes tóxicas, inflamáveis, ou ambas ao mesmo tempo, e que após os processos, normalmente há a geração de resíduos que precisam de tratamento adequado e destinação ambientalmente segura.

Assim, em geral, após um processo químico, pode-se encaminhar os resíduos para as estações de tratamento, as chamadas centrais de resíduos e as ETE, onde são realizados os ajustes e correções dos parâmetros estabelecidos para posterior lançamento e destinação. Podemos reciclar ou reutilizar os resíduos, o que minimiza os impactos do processo. É possível encaminhar os resíduos previamente tratados para incineração, onde temos o que se chama abatimento de “fim de tubo” ou “ponta de chaminé” (end-of-pipe).

Centros de pesquisa universitários, órgãos do governo e organizações não-governamentais se esforçam para tentar monitorarem o correto cumprimento dos limites conhecidos ou a necessidade de revisá-los e de estabelecer restrições à novas espécies, contudo vimos anteriormente que a quantidade de novos produtos é bem superior à capacidade dessas entidades monitorarem adequadamente, o que gera um conflito muito sério em decorrência dessa disparidade.

Embora processos de remediação sejam uma alternativa para tentar contornar a situação, ela apresenta baixa vantagem ambiental relativa quando comparada com técnicas de redução na fonte, ela tem colaborado bastante para diminuir a velocidade de contaminação do ambiente por muitas atividades industriais praticadas de maneira incorreta. Além disso, como veremos mais a frente, nos próximos capítulos, o custo de remediação é muito superior ao de prevenção.

O projeto, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente, nos remete ao conceito de tecnologia mais limpa, adotado em vários processos que envolvem a química, muitos centros acadêmicos tem se aliado às empresas para criarem uma parceria de pesquisa e desenvolvimento (PeD).

Podemos fazer um resumo genérico sobre a atuação da química verde num resumo, que será expandido mais a frente: Para os insumos e produtos, redução das quantidades e da periculosidade, aprimoramento da degradabilidade e eficiência, investindo no uso de materiais renováveis; Opção por reagentes e solventes em menores quantidades e periculosidade, observando a possibilidade do reuso ou do reciclo dos mesmos, ou ainda

introduzindo materiais alternativos ou eliminando o uso daqueles que irão gerar resíduos perigosos; Otimização da energia empregada nos processos ou usando alternativas mais eficientes ou renováveis; Observar os subprodutos em cada etapa do processos, aprimorando a seletividade e a eficiência das reações envolvidas; Quanto aos resíduos, reduzir sua quantidade e periculosidade e, conseqüentemente, minimizar os riscos ambientais inerentes aos mesmos.

Veremos a seguir o que chamamos de doze princípios ou passos da química verde, que foram a base de um futuro ambientalmente seguro e sustentável, e, como já foi dito, desenvolver os temas que foram pincelados no parágrafo anterior. São tópicos para a reflexão sobre a maneira como a tecnologia atual enxerga o conhecimento e procedimentos da química e de como esta ciência tem se preparado para contribuir para o desenvolvimento em sua acepção mais ampla.

Os doze princípios

Primeiro Princípio, prevenir a formação de resíduos

Ao invés de tratá-los, reduzir sua quantidade, evitando a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo após sua geração. A avaliação da quantidade de resíduos gerados num determinado processo e a decisão sobre qual processo é menos impactante, pode não ser uma tarefa simples. Uma das maneiras de avaliar a quantidade de resíduos gerados por um processo é o fator de eficiência (fator E), proposto inicialmente por Roger Sheldon.

Onde $E = \text{massa resíduos (kg)} / \text{massa produto (kg)}$, portanto E é um número adimensional.

O fator E responde avalia a massa em kg de resíduos totais gerados por kg de um produto de interesse. No cálculo dos resíduos devem ser consideradas as massas dos insumos do processo: solventes (mesmo que sejam reciclados ou reutilizados posteriormente), fases estacionárias para cromatografia, reagentes em excesso, efluentes líquidos e emissões gasosas geradas, catalisadores que precisem ser neutralizados, recuperados ou não possam ser reaproveitados, agentes de secagem, resíduos de destilações, absorventes, entre outros.

Além de tentar reduzir o número de reações numa sequência reacional, é necessário reduzir o número de operações unitárias associadas (filtrações, purificações, separações, etc), de modo a minimizar os resíduos. A partir do momento em que se investe em tecnologias de produção mais limpa, reduz-se a necessidade de investimentos pesados para tratar e destinar resíduos de maneira ambientalmente segura.



Segundo Princípio, economia de átomos.

As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas a fim de incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final. Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final. Em vez de gerar subprodutos ou produtos secundários. Pode ser medida pela eficiência atômica: determinada por meio de fração da massa dos reagentes que foi incorporada ao produto de interesse.

$$EA(\%) = (ap \times MMp / \sum (aRi \times MM Ri)) \times 100\%$$

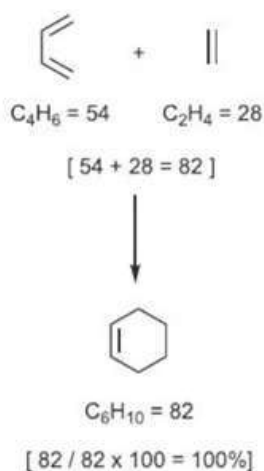
Onde: EA = % eficiência atômica; MMp = massa molar do produto; ap = coeficiente estequiométrico do produto na reação; MM Ri = massa molar do reagente i; aRi = coeficiente estequiométrico do reagente i na reação.

Devemos somar as MMs de todos os reagentes utilizados

- A eficiência atômica é uma medida da eficiência estequiométrica de uma reação. Quantidade mínima que será necessariamente gerada toda vez que a reação for realizada, resultado de sua estequiometria
- Idealmente, o objetivo é utilizar reações químicas que incorporem a massa total de reagentes no produto desejado, fazendo com que o resíduo estequiométrico seja zero.

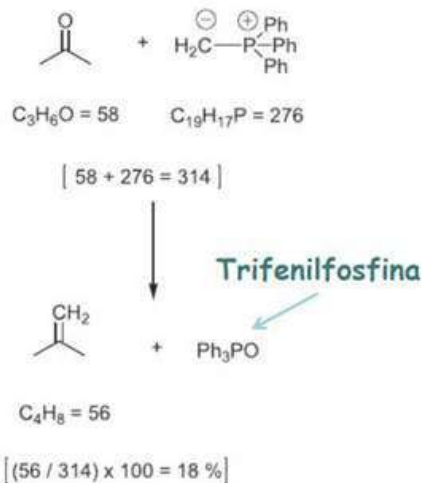
Temos abaixo a comparação entre duas vias reacionais:

Reação de Diels-Alder



100% de economia atômica
 (toda a massa dos reagentes está incorporada no produto)

Reação de Wittig



18% de economia atômica
 (82% da massa dos reagentes foi perdida como sub-produto)

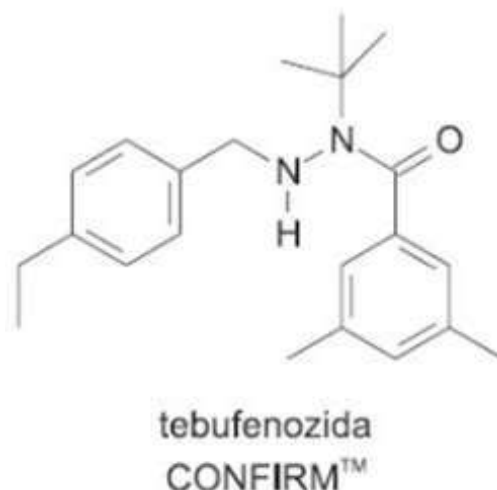
Terceiro Princípio, redução da toxicidade.

Procurar desenvolver rotas sintéticas que utilizem e gerem substâncias com baixa ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente. É um item muito importante pois exige que pesquisadores e empreendedores busquem alternativas aos processos atuais e que sejam ambientalmente seguras. Como é o exemplo de um antilimo utilizado na proteção de cascos de navios desenvolvido pela multinacional Rohm and Hass chamado SEA-NINE™, que substitui o óxido de tributilestanho, considerado mutagênico e persistente, tempo de meia-vida superior a seis meses na água do mar. O novo produto tem como princípio biocida o 4,5-dicloro-2-n-octil-4-isotiazolina-3-ona (DCOI), o composto pertence ao grupo das isotiazolonas, que se degrada rapidamente em produtos atóxicos à vida marinha pois possui meia-vida de 1 hora em ambiente marinho.

Quarto Princípio, redução da toxicidade

Buscar desenvolver produtos que após realizarem a ação desejada não cause danos ao meio ambiente. Ou seja, este princípio é semelhante ao anterior, onde se prioriza os compostos que possuam biodegradabilidade ou baixa ou nula toxicidade. Como exemplo temos outro produto da Rohm and Hass, chamado CONFIRM™, um inseticida da família das diacil-

hidrazinas, eficaz no controle de lagartas lepdópteras, que atacam diversas lavouras em todo o mundo. A US EPA o classificou como de risco reduzido, que não traz prejuízo a outras formas de vida além daquela para a qual foi desenvolvido.

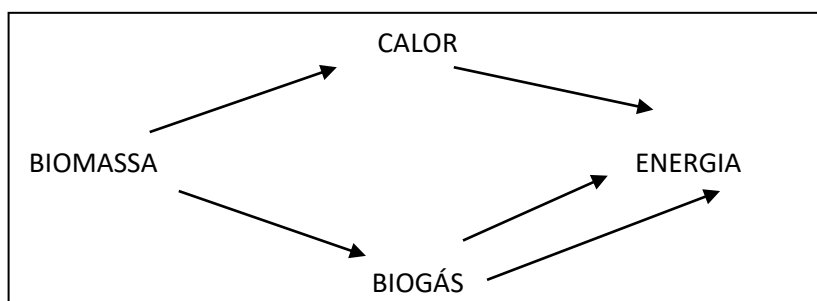


Quinto Princípio, substâncias auxiliares seguros

Solventes, agentes secantes, agentes de separação, entre outros, que são utilizados nas indústrias e laboratórios, devem ser evitados ao máximo, e quando inevitável buscar aqueles que sejam inócuos ou reutilizáveis, ou ainda pode-se rever os procedimentos e utilizar água ou extração em fluido supercrítico como o CO₂.

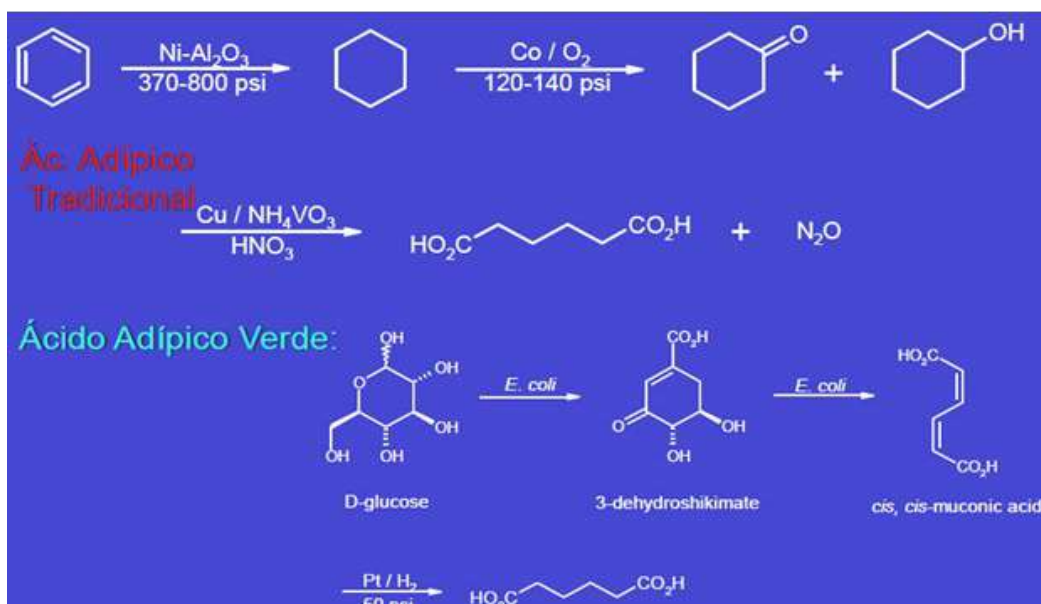
Sexto Princípio, eficiência energética

O consumo energético deve ser otimizado, considerando os impactos ambientais causados pela produção e uso de energia. Deve-se utilizar a energia de maneira integrada, ou seja, aproveitamento de energia derivada dos próprios processos.



Sétimo Princípio, fontes renováveis de matéria prima.

A utilização de insumos de matriz renovável, como por exemplo o uso de biomassa, deve ser priorizado, assim como o desenvolvimento de novos materiais e processos.



Oitavo Princípio, minimizar ou evitar derivatização

Deve-se evitar ou minimizar a derivatização desnecessária, pois esta etapa usam reagentes adicionais e podem gerar resíduos perigosos. Este princípio é semelhante ao segundo princípio, o de economia de átomos. O uso de grupos protetores ou o acréscimo de etapas por meio da produção de derivados devem ser evitados. É essencial o desenvolvimento de catalisadores mais efetivos, que promovam maior seletividade das reações.

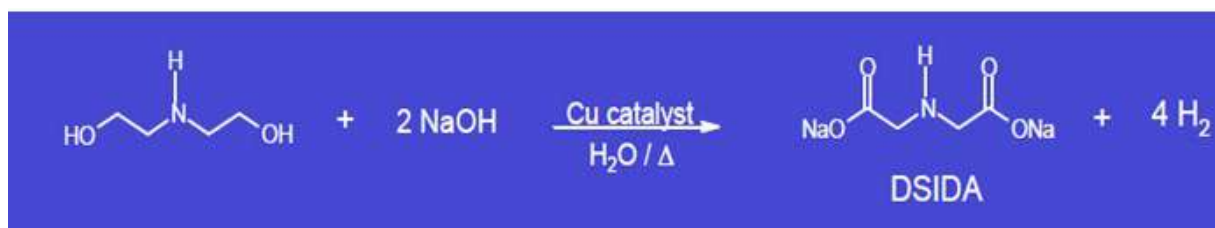
Idealmente, uma síntese deve levar à molécula desejada a partir de materiais de partida de baixo custo, facilmente obtidos, fonte renovável, uma única etapa, simples e ambientalmente aceitável, que se processe rapidamente e em rendimento quantitativo. Além disso, o produto precisa ser separado da mistura da reação com máximo grau de pureza, o que é uma idealidade. Obviamente, esta situação ainda é muito difícil e um tanto distante de se conseguir. Entretanto, deve-se buscar esta situação ideal, evitando etapas desnecessárias, como a derivatização excessiva.

Nono Princípio, uso de catalizadores.

O uso de catalizadores, o mais seletivos possível, deve ser priorizado em lugar dos reagentes estequiométricos. Catalisadores efetivamente reaproveitáveis, preferencialmente

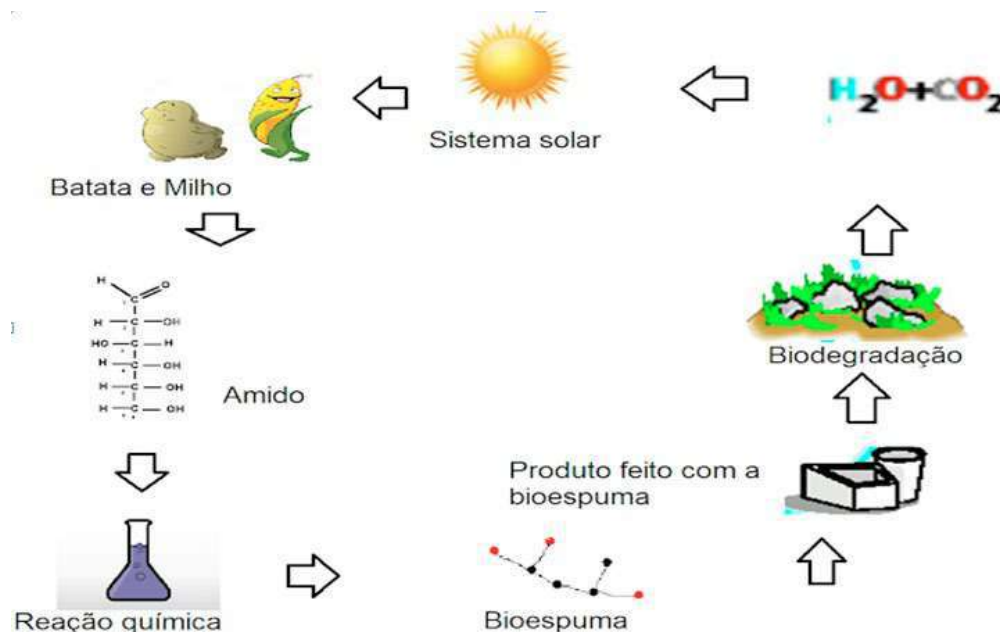
heterogêneos para facilitar o processo de separação, são preferíveis a reações feitas sem catálise, mais lentas e com maior consumo de energia, ou a catalisadores que acabam sendo consumidos no processo durante a reação, outra opção são as enzimas, que possuem atividade catalítica e são extremamente eficientes.

Um exemplo é encontrado na obtenção do biodiesel, o catalisador básico utilizado, em geral uma base forte como NaOH ou KOH, precisa ser neutralizado com ácido sulfúrico após a transesterificação, gerando um volume maior de resíduos, quais sejam a base e o ácido consumidos, além do sal formado.



Décimo Princípio, produtos degradáveis

Os produtos químicos devem ser projetados para a biocompatibilidade, assim, eles não devem permanecer no meio ambiente após seu uso ou descarte. Os produtos devem ser desenvolvidos para serem ativos e estáveis durante sua vida útil, mas sofrerem degradação rápida no ambiente após o término dessa vida útil. É necessário controlar o tempo de persistência de um novo material no ambiente, por meio de produtos mais degradáveis, se possível deve-se priorizar a biodegradabilidade.



Décimo Primeiro Princípio, controle analítico da poluição

Monitorar ou controlar processos em tempo real. O monitoramento e o controle de processos químicos em tempo real, que utilizem técnicas analíticas e algoritmos computacionais adequados, é essencial para a otimização desses processos, evitando, assim, geração de subprodutos indesejáveis, desperdício de energia, materiais e outros elementos.

Décimo Segundo Princípio, química segura

Processos químicos devem ser desenvolvidos com o objetivo de reduzir seu risco inerente, de modo a evitar danos maiores caso haja um acidente ou problema com o processo. Incluindo o uso de reagentes e solventes seguros, com menos periculosidade e toxicidade; pressões e temperaturas aceitáveis, bem controladas; equipamento adequado e projetado para o fim específico a que se destina; mecanismos de controle e monitoramento do processo, de maneira que falhas ou problemas sejam detectados antes que causem maiores consequências. E caso o acidente aconteça, como minimizar as consequências limitando os efeitos pela baixa periculosidade do material.

CAPÍTULO 2

ETAPAS DO GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS – GAC

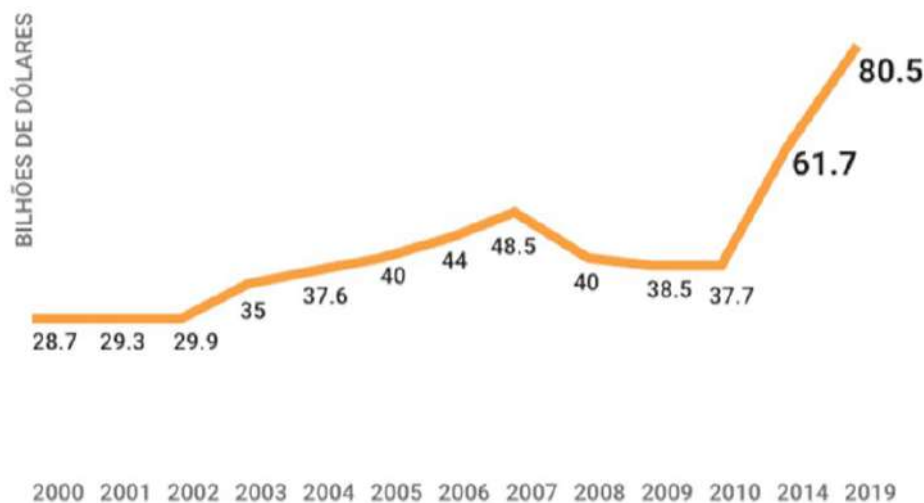
Definições e contexto no Brasil

Área contaminada pode ser definida como sendo uma área, local ou terreno é possível se comprovar que há poluição ou contaminação causada pela ação humana ou mesmo por fenômenos naturais. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente tais como solo, sedimentos, rochas, materiais utilizados para aterrar os terrenos, águas subterrâneas, zonas não saturadas e saturadas, pisos e estruturas de construções.

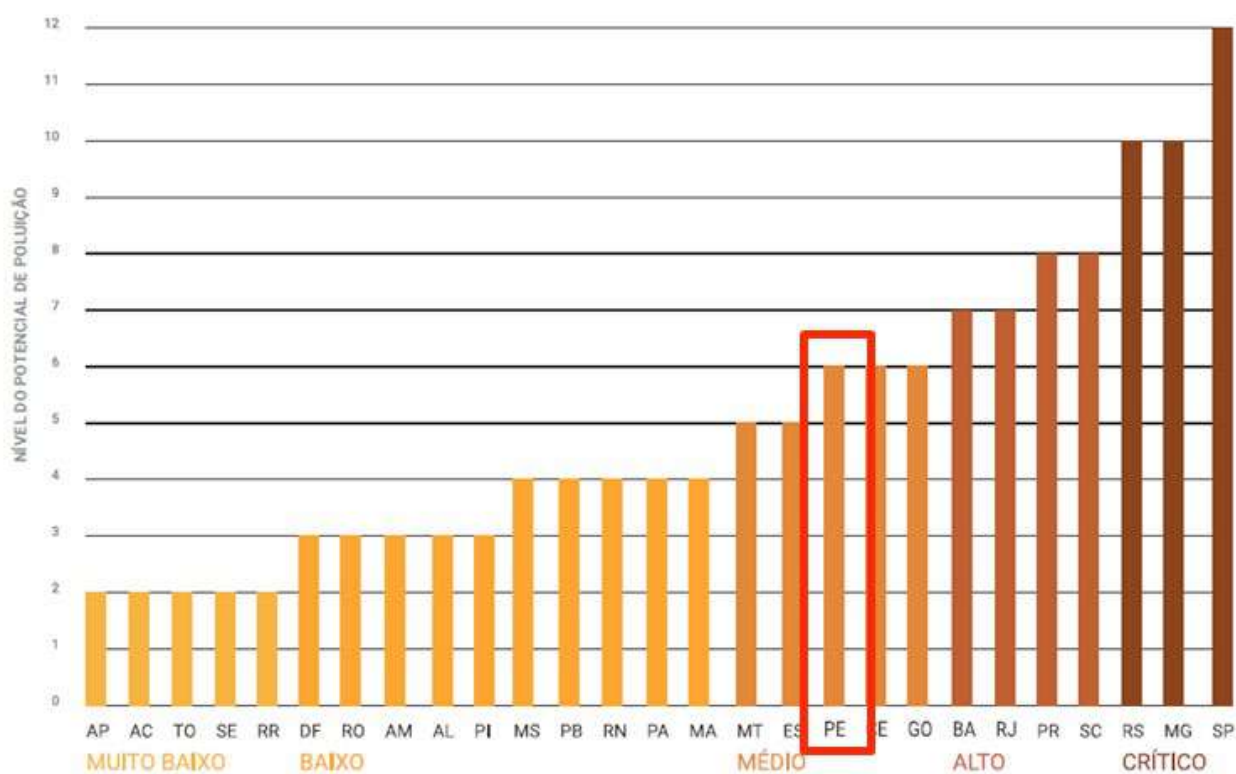
Diante da importância de se promover a gestão adequada do meio ambiente, especificamente relacionada à contaminação do solo e água subterrânea, foi editada a Resolução CONAMA nº 420/2009, que dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas. A Resolução CONAMA nº 420, instituindo o gerenciamento de áreas contaminadas em território nacional, orientando aos estados o cadastramento e divulgação pública de áreas contaminadas.

O GAC é caracterizado por medidas e procedimentos que assegurem o conhecimento das características das áreas contaminadas e as medidas de intervenção mais adequadas para cada caso, objetivando eliminar ou minimizar os riscos e os danos ambientais, gerados pelos contaminantes.

Observando o gráfico abaixo, fornecido pelo IPT de São Paulo em publicação de 2016 com projeções até 2019, vemos o nível de investimentos realizados no mundo destinados ao GAC.



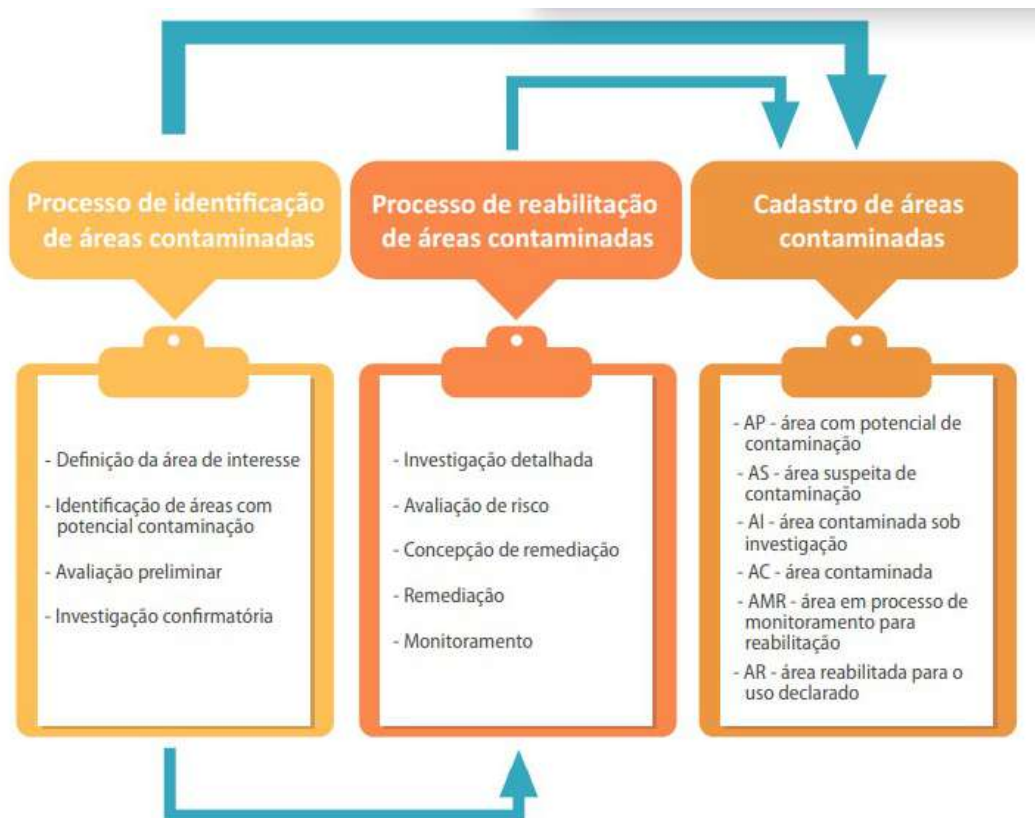
É fácil entender a importância do tema, haja vista a destinação de recursos financeiros ao GAC em todo mundo. E em se tratando de Pernambuco, o Estado está inserido num cenário de potencialidade quanto à poluição que em termos de Nordeste só perde para o Estado da Bahia e se aproxima dos Estados do Sul e Sudeste, como podemos observar no gráfico seguinte.



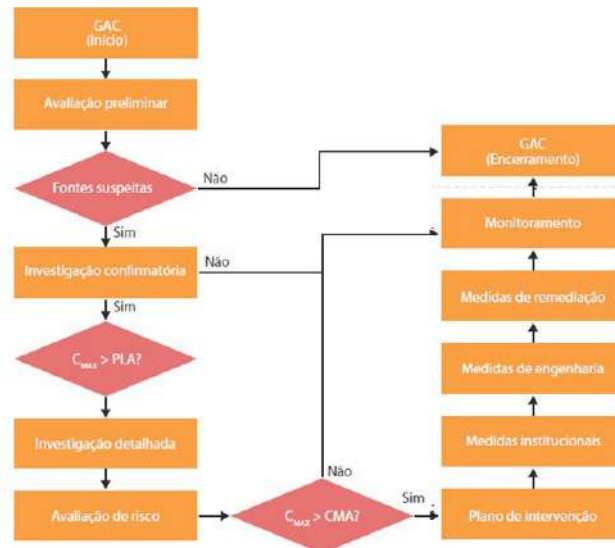
Isso explica nosso curso, tendo em vista a necessidade de se ter mais conhecimento sobre o GAC em nosso Estado, que devido à aceleração do processo de industrialização, expansão da construção civil e de aumento da frota de veículos, teve uma elevação nos casos áreas potencialmente contaminadas ou contaminadas.

Contextualizando essa situação, temos a Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH), que está desenvolvendo um trabalho de acompanhamento e gerenciamento de áreas contaminadas dentro do Programa P2R2 do Governo Federal, esse Programa visa à preparação de resposta rápida a acidentes ambientais envolvendo produtos químicos.

A seguir veremos um resumo esquemático elaborado e sugerido pela CTESB, que é o órgão de Gestão Ambiental do Estado de São Paulo, sobre as etapas do GAC, etapas que serão detalhadas mais a frente.



É um quadro sugestivo, cabendo a cada órgão ambiental, nas esferas federal, estadual e municipal, implementarem a organização mais cabível e adequada à sua realidade no cenário do GAC. Iremos tratar etapas do ponto de vista de Resolução CONAMA 420/2009, sintetizada no fluxograma a baixo, elaborado pelo IPT de São Paulo em 2014.

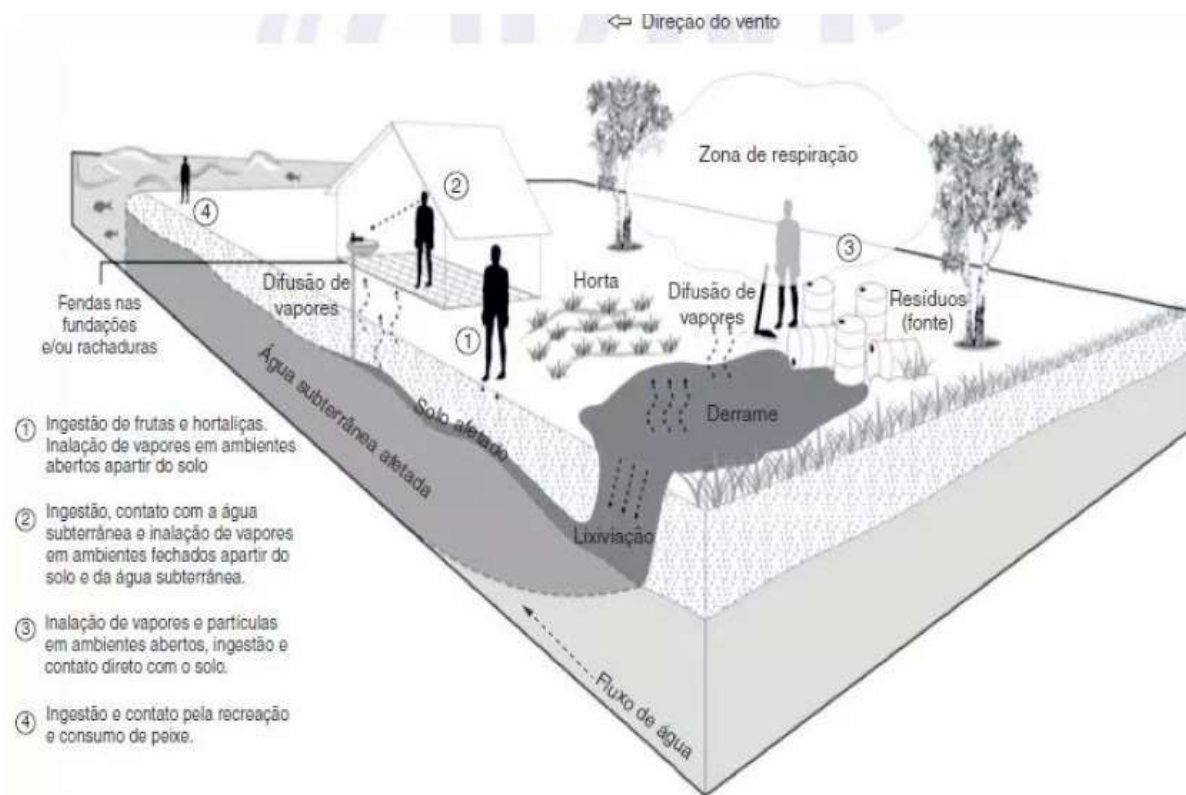


Modelo conceitual do GAC

Em 2013, a ABNT editou a norma NBR 16210, que tem em sua estrutura a sugestão de como desenvolver um modelo conceitual, que por definição é a representação escrita ou gráfica de um determinado sistema ambiental justamente com os processos químicos, físicos e biológicos, que contribuem para o transporte dos contaminantes a partir das fontes através das vias que os levam até os receptores potenciais.

O modelo conceitual auxilia o estudo das áreas que passam pela fase de avaliação preliminar e constitui um recurso muito útil em todas as fases do GAC. Ele deve conter informações suficientes para auxiliar na concepção de cenários de exposição atuais e futuros. Todas as informações utilizadas na elaboração do modelo devem ser devidamente referenciadas.

A seguir a figura mostra uma ilustração que exemplifica um modelo conceitual utilizando recursos gráficos.



Modelo conceitual de exposição

Podemos dizer que o modelo conceitual foi concebido em termos normativos por conta da necessidade de se formalizar aquilo que já se utiliza nos processos de GAC e que se constitui uma forma de se registrar não só os primeiros passos, nas abordagens iniciais, nas vistorias aos locais suspeitos, mas que se revelou parte integrante de todo o gerenciamento. Por questões lógicas, e não cronológicas, ele é apresentado aqui logo no início, embora tenha surgido como norma depois daquela que norteia a investigação detalhada.

O modelo conceitual é também utilizado para integrar as informações da área em estudo e serve para verificar a existência da necessidade de buscar dados complementares às informações já disponíveis. Como todo trabalho técnico o modelo conceitual também possui níveis de incerteza associada ao seu conteúdo, essa incerteza geralmente tende a diminuir conforme o processo de investigação e intervenção da área contaminada evolui, já que nas versões iniciais as informações são bastante limitadas.

Avaliação preliminar

É a primeira etapa do GAC e está referenciada na norma ABNT NBR 15515-1:2007, a qual estabelece os critérios mínimos para avaliação preliminar do passivo ambiental, objetivando identificar indícios de contaminação de solo e água subterrânea. É feita uma ressalva, aplicável a todo o escopo de nosso curso, relativamente às substâncias radioativas.

A avaliação preliminar representa um diagnóstico inicial a partir de coleta de dados e informações e de inspeção de reconhecimento da área sob suspeita de contaminação.

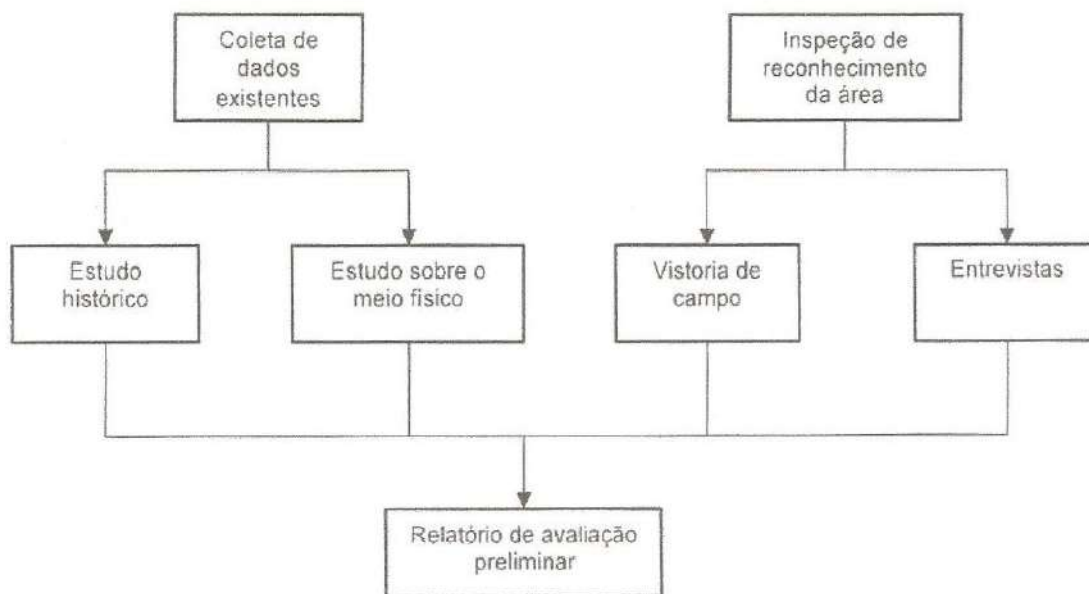
A composição do relatório de avaliação preliminar começa pela coleta de dados. Nesses dados estão presentes informações históricas do local, o que possibilita reconstruir a maneira pela qual a atividade sob investigação foi desenvolvida, os compostos e substâncias envolvidos, possíveis casos de acidentes com vazamentos, descarte irregular dos resíduos, entre outros.

É interessante observar a existência de dados sobre a região investigada em seu aspecto físico, tais como geologia e hidrogeologia, vegetação, uso e ocupação do solo, características que possibilitem determinar as possíveis vias de acesso dos contaminantes e as populações que podem estar envolvidas nesse processo.

Na etapa de inspeção, temos a oportunidade de coletar dados a partir de entrevistas com moradores que residem no entorno do empreendimento investigado ou terreno onde possivelmente ocorreu a contaminação, fotografias do local e acesso a imagens antigas para se avaliar alterações na paisagem que surgiram degradação do meio provocada pela ação antrópica.

É importante saber a data das possíveis ocorrências e suas respectivas causas, tais como corrosão de dutos ou tanques, uso inadequado de equipamentos de prevenção como manômetros e válvulas de segurança, manutenção preventiva ou corretiva que não foram realizadas, colisão de veículos e máquinas envolvidos nos processos, entre outros.

A seguir a figura mostra um fluxograma presente na referida norma e que resume os passos até agora estudados.



De posse desses dados, iremos compor o relatório de avaliação preliminar, conforme fluxograma apresentado acima. Esse relatório pode ser dispensado no caso da avaliação preliminar ser realizada apenas para subsidiar uma investigação confirmatória para priorização de áreas a serem investigadas. Para esses casos é suficiente apresentar ficha técnica, modelo conceitual e localização dos pontos identificados como contaminados ou potencialmente contaminados.

Investigação confirmatória

Essa etapa do processo de investigação é orientada pela norma ABNT NBR 15515-2:2011, que estabelece os requisitos para desenvolver a investigação confirmatória em áreas onde foram identificados indícios de reais ou potenciais contaminações de solo e água subterrânea, baseada nos dados fornecidos pela avaliação preliminar.

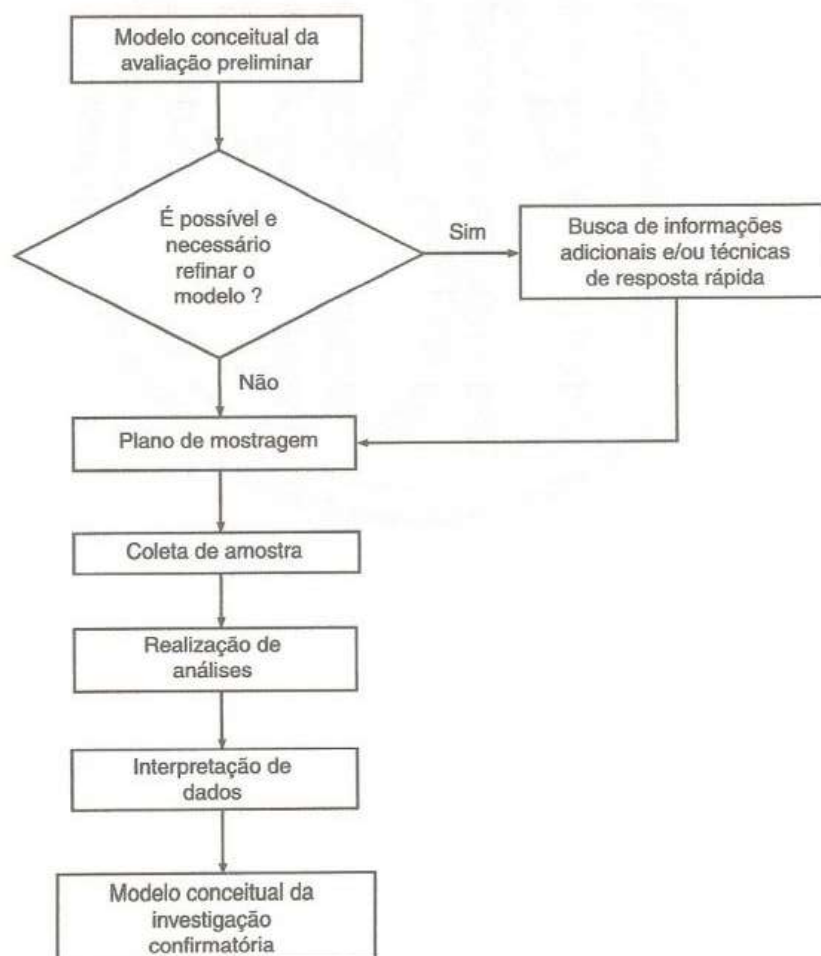
Consiste na confirmação da existência ou não de contaminação nos meios de interesse, no nosso caso, solo e água subterrânea em determinada área em estudo, baseados no modelo conceitual anteriormente definido na avaliação preliminar. Nessa etapa será necessário que se use de cautela e prudência a fim de se julgar a existência ou ausência de contaminação.

A norma preconiza os princípios da investigação confirmatória, quais sejam equilíbrio entre os objetivos, as limitações de recursos, o tempo inerente à investigação e a redução da incerteza presente na avaliação preliminar, e ainda os limites de acessibilidade ao local que se pretende investigar.

Temos que ter em mente que mesmo que surjam fatos novos ou então desconhecidos, novas tecnologias, ou fatores técnicos ou científicos considerados em estudos posteriores, não podem ser utilizados para avaliar se o estudo realizado é adequado ou se possui boa qualidade. Daí a necessidade de se ter a máxima atenção com o desenvolvimento da investigação e com os dados e interpretações escolhidos.

Em caso de constatação de que há contaminação, e se houver fase livre ou situação perigosa deve-se adotar imediatamente ações de emergência, como isolamento da área, afastamento da população civil, interrupção do processo que está provocando a contaminação, remoção da fase livre, segregando todos os resíduos envolvidos na contaminação, comunicar as autoridades ambientais e os responsáveis pela área contaminada e do empreendimento contaminador.

A seguir, a figura mostra um fluxograma de investigação confirmatória, cujas etapas serão detalhadas mais a frente, conforme descrito na norma em referência.



A confirmação da contaminação se dá basicamente pela coleta de amostras conforme plano de amostragem e posterior análises químicas das amostras representativas de solo e água subterrânea, nos pontos suspeitos ou com relevantes indícios de contaminação. Em certas situações é possível que se colete amostras de outros compartimentos ou meios, tais como gases dos solos, sedimentos, águas de superfície ou da biota atingida.

Ressalta-se a importância da escolha do método analítico para que se obtenha resultados que possuam coerência com a área contaminada e os possíveis compostos ou substâncias químicas de interesse. A interpretação desses resultados deve ser comparada com os valores orientadores estabelecidos na legislação ambiental ou outros valores a critério do órgão ambiental competente.

É possível utilizar técnicas analíticas de resposta rápida com fim de subsidiar as investigações e obter informações adicionais. Esses métodos se baseiam em tecnologia da química analítica instrumental onde equipamentos antes exclusivos de laboratório, tornaram-se portáteis, como por exemplo as técnicas de cromatografia, espectrofotometria óptica e colorimetria. A relação completa encontra-se em tabelas na referida norma, contudo fizemos um recorte da mesma que encontra na figura abaixo.

Tabela 1 – Métodos analíticos de resposta rápida (*real time*)

Técnica	Analitos	Meios avaliados	Qualitativo/ quantitativo	Fatores limitantes
PID	VOC (mais sensível aos aromáticos)	Ar/gás, vapores do solo	Qualitativo a semiquantitativo (concentrações totais)	Interferências: vapor d'água, compostos orgânicos naturais (por exemplo, metano, terpenos), fortes campos elétricos. Falso negativo em altas concentrações de metano
FID	VOC (mais sensível aos alifáticos), SVOC não clorados	Ar/gás, vapores do solo Água/solo (com extração prévia em líquido ou gás)	Qualitativo a semiquantitativo (concentrações totais)	Fonte de hidrogênio necessária. Interferência: metano. Não utilizar onde existe risco de explosão. Umidade ou vento pode apagar a chama. Altas concentrações de metano podem ser interpretadas como contaminação de hidrocarbonetos
Oxidação catalítica (Detector de gases combustíveis/ explosímetro)	VOC não clorados e TPH até C8	Ar/gás, vapores do solo Água/solo (com extração prévia em líquido ou gás)	Qualitativo a semiquantitativo (concentrações totais)	Eliminação de metano necessário. Sensibilidade à temperatura. Interferências: vapores clorados e sulfeto de hidrogênio. Água, silicone, compostos de enxofre e chumbo podem danificar o sensor
Cromatografia gasosa portátil	VOC, SVOC e PAH	Ar/gás, vapores do solo Água/solo (com extração prévia de líquido)	Semiquantitativo a quantitativo (identifica compostos específicos com padrões externos ou duas colunas)	Operação especializada em laboratório de campo, interferência nos resultados por superposição de picos

Vale ressaltar que na ausência de valores orientadores nacionais podem ser adotados valores orientadores de outros países, contando que sejam aceitos pelos órgãos ambientais competentes. Isso também vale para os métodos previstos para as referidas análises, onde se pode adotar literatura consagrada no meio acadêmico internacional.

Caso se interprete pela confirmação dos contaminantes faz-se necessário a elaboração de plano de ação das etapas posteriores em acordo com a legislação ambiental pertinente. Se não houver confirmação, devem-se apresentar recomendações relativas a cada situação, como por exemplo, o monitoramento da área em investigação. Na construção de risco eminente deve-se comunicar ao órgão ambiental competente, para que se adotem medidas de emergência com o fim de resguardar a integridade dos receptores e do meio ambiente envolvido.

Investigação detalhada

Esta etapa do GAC compreende o detalhamento dos resultados obtidos nas etapas de avaliação preliminar e investigação confirmatória. Nesse estágio de nossas investigações vamos buscar quantificar e caracterizar a composição dos contaminantes envolvidos na área em investigação. Os valores obtidos na investigação detalhada, bem como nas outras etapas, serão decisivos na escolha e dimensionamento das tecnologias utilizadas na etapa de remediação.

Na investigação detalhada será possível coletar dados e valores que não foram detectados nas etapas anteriores, servindo para atualizar o modelo conceitual concebido inicialmente. Para tanto devemos entender que será necessário ampliar a malha de pontos de coleta, aprofundar as investigações no laboratório, envolver uma equipe técnica com mais profissionais e equipamentos para sondagens mais delicadas e sensíveis.

Outra contribuição fundamental diz respeito à análise de risco, etapa decisiva para ponderarmos as ações necessárias e seus respectivos pontos críticos no GAC. Quantificar o risco à saúde humana é imprescindível para se ter controle sobre a gestão do risco, sua percepção e divulgação, conforme a norma ABNT NBR 15515-2:2013.

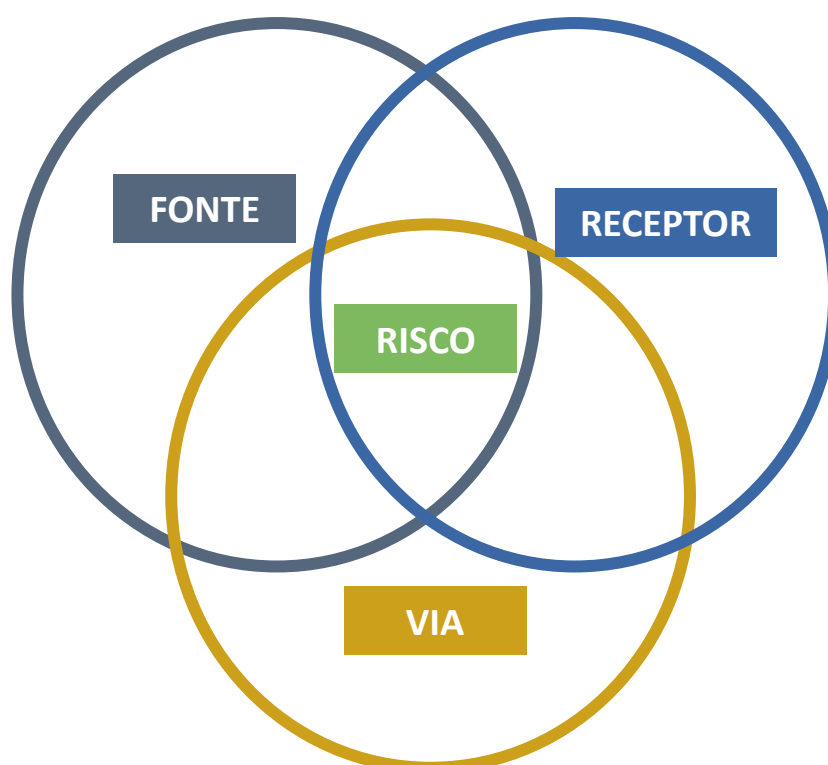
CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DO RISCO

Conceitos

Dois termos parecem sinônimos, mas não são: risco e perigo. Perigo diz respeito a uma característica intrínseca de alguma coisa, seja biótica ou abiótica, natural ou sintética, e que pode atingir e afetar de maneira danosa a saúde e integridade física humanas, não se tem controle sobre o perigo. Já o risco é a exposição ao perigo, ou seja, trata-se de uma probabilidade, por exemplo o risco financeiro de ganhar ou perder dado valor investido numa aplicação, e nesse caso pode ser controlado e quantificado.

Nosso curso irá tratar do risco à saúde humana conforme a norma ABNT NBR 16209:3013, no contexto do GAC. Assim nossa abordagem terá como princípio que a existência do risco depende de três fatores, a saber: o perigo, as vias de contaminação e os receptores potenciais. Sendo assim, se removermos um dos três fatores o risco tende a zero. Esquemáticamente temos:



Esses conceitos bem como os cálculos que veremos mais a frente estão contidos com mais detalhes e aprofundamentos na norma ABNT NBR 16209:2013. Lembrando que nosso curso é introdutório e objetiva dar conhecimentos básicos que permitam os envolvidos com gestão de áreas contaminadas terem acesso às referências normativas e a uma visão mais ampla de temas que fogem na maioria dos casos das suas esferas de atividade ou de formação.

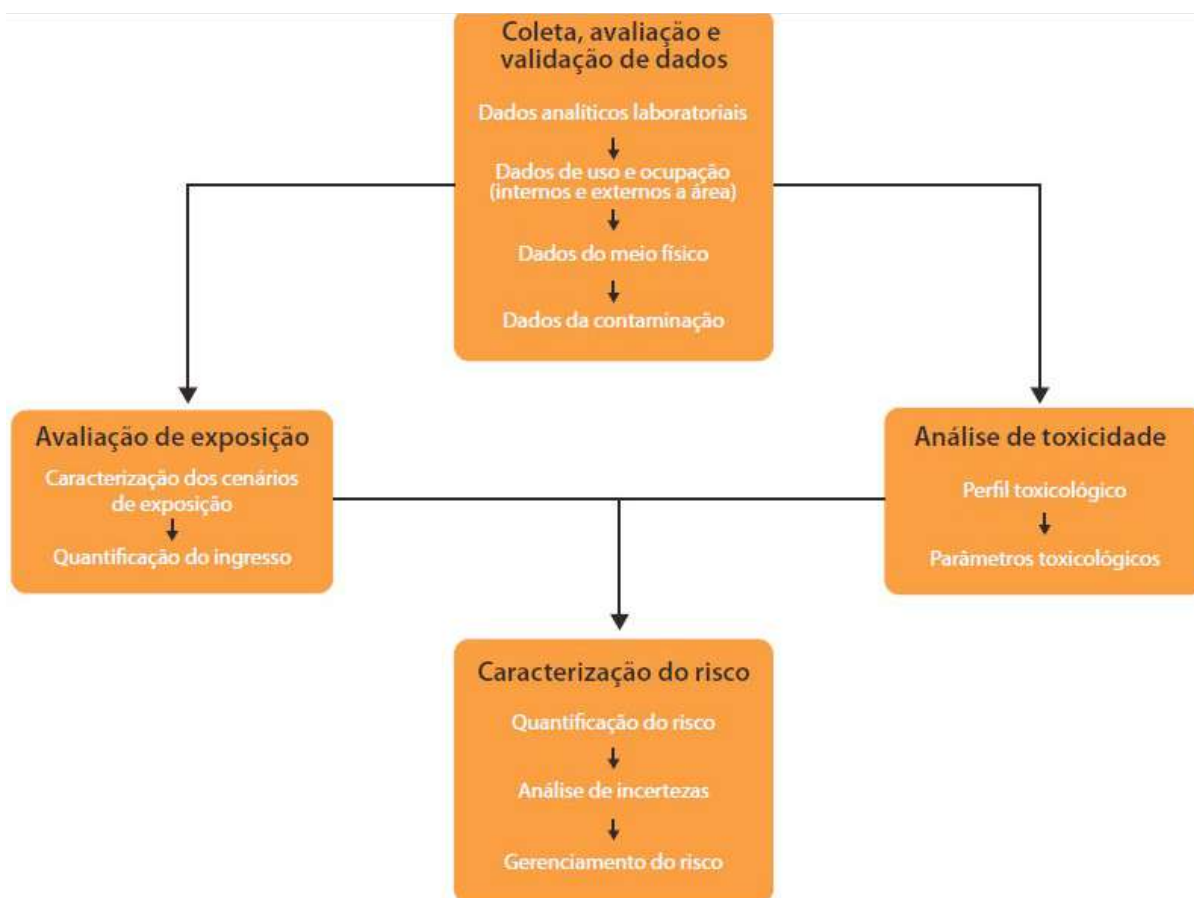
A ocupação de áreas contaminadas expõe as populações a riscos muito elevados quando estes não são devidamente avaliados. O estudo detalhado de cada processo envolvido na possível contaminação permite definir a origem da contaminação, e, dessa forma, traçar estratégias de prevenção e gerenciamento do risco.

As situações de risco acompanham a humanidade desde sempre, tudo que fazemos ou pretendemos fazer possui um nível de risco que precisamos aceitar se quisermos realizar este ou aquele projeto, contudo como saber se vale a pena aceitar o risco naquelas condições? A avaliação do risco responde a esse questionamento. É importante entender que todos os empreendimentos possuem um risco associado e deve ser gerenciado de maneira que se procure minimizar os impactos dos possíveis acidentes.

É nesse contexto que observamos as diversas metodologias para a estimativa do risco, tanto qualitativa quanto quantitativamente. É a partir da quantificação do risco que as medidas de gerenciamento serão tomadas com o objetivo de se manter o risco em níveis aceitáveis, determinando alternativas que minimizem a exposição humana e do meio ambiente.

Etapas da avaliação de risco

O risco à saúde humana se caracteriza pela chance de ocorrência de efeitos adversos provocados pela exposição à substâncias químicas perigosas presentes em áreas contaminadas. A avaliação desse potencial possui pelo menos quatro etapas, a saber: avaliação e validação de dados; avaliação da exposição; análise da toxicidade e caracterização do risco, conforme diagrama a seguir, adaptado da USEPA (IPT, 2014).

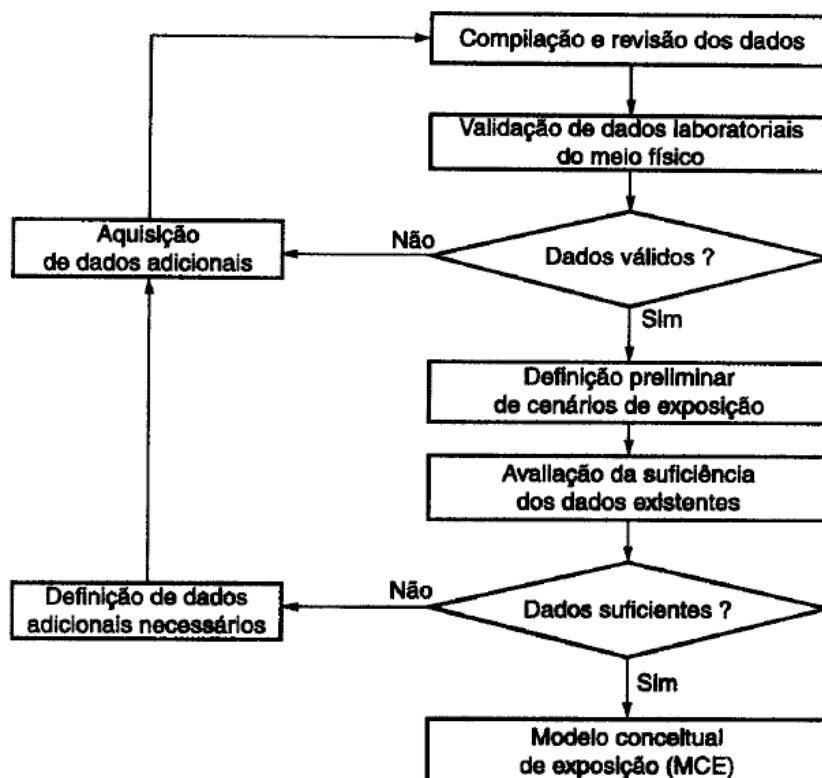


A primeira etapa, avaliação e validação de dados, envolve o levantamento, interpretação e aprovação quanto à serem suficientes em quantidade e qualidade dessas informações, que são essenciais na estimativa do risco à saúde humana. Ela permite obter dados que irão alimentar nosso sistema a partir de levantamentos realizados na avaliação preliminar e nas investigações confirmatória e detalhada.

Nessa etapa devemos observar os seguintes dados: laudos analíticos contendo os resultados das análises químicas realizadas nos compartimentos água subterrânea e solo, ou em outros meios de interesse; caracterização do meio físico, como geologia e hidrologia, morfologia e climatologia; características do uso e ocupação do solo, levando em consideração todas as atividades antrópicas relativas ao local em investigação, como por exemplo a manipulação de produtos químicos, desde a estocagem até o processo industrial e os descartes de resíduos sólidos e efluentes.

A análise dos resultados analíticos segue as recomendações da Resolução CONAMA 420/2009, na qual se prevê os laudos dos ensaios químicos, cadeia de custódia dos laboratórios, lista de verificação da coleta e recebimento das amostras e procedimentos de controle, garantia de qualidade da amostragem e dos ensaios acreditados junto ao INMETRO.

Ainda conforme a Resolução CONAMA 420/2009, segue fluxograma das etapas de avaliação e validação de dados.



A segunda etapa, a avaliação da exposição, tem o objetivo de determinar a tipologia, a dimensão e a frequência da exposição humana às substâncias químicas de interesse que estão presentes no meio físico investigado, a partir de uma fonte de contaminação, estando associados a um evento de exposição, seja atual ou futuro. Essa exposição de um dado receptor pode se dar num dado período de tempo ou ser pontual.

O cenário de exposição pode ser direto ou indireto, conforme se caracterize essa exposição. Será direto nos casos em que a exposição se dá em contato direto com o compartimento do meio físico confirmadamente contaminado ou com a fonte primária dessa contaminação. A exposição será considerada indireta, quando o contato do contaminante com o receptor ocorre através de outros compartimentos distintos daquele que se encontra contaminado.

Caracterização dos cenários de exposição

Veremos que a avaliação da exposição começa pela caracterização dos cenários de exposição, definidos inicialmente pelas vias de ingresso determinadas desde a fonte primária até os receptores, a descrição das substâncias químicas de interesse (SQI), definição da área

fonte de contaminação, receptores potenciais e ponto de exposição.

Considera-se como área fonte aquela que está associada ao processo fabril ou industrial, estoque de produtos químicos, processos de transformação e processamento, beneficiamento, mineração, disposição de resíduos, entre outras atividades antrópicas que possuam potencial de contaminação dos recursos naturais em seus vários compartimentos.

As substâncias químicas de interesse são aquelas identificadas na base dos dados da área sob investigação e que serão selecionadas a partir da significância das mesmas para a avaliação de risco. Essa seleção é realizada identificando-se dentro de cada atividade os processos desde a entrada de insumos até os referidos resíduos gerados, caracterizados em sua composição.

A seleção das SQI possui uma segunda fase que deve ter os dados toxicológicos e ecotoxicológicos, dados físico-químicos, todos validados e disponíveis. Deve ter a relação R_{ij}/R_j , que é o quociente entre o fator de risco da substância i no meio j e o fator de risco total no meio j , acima de 0,01. Essa fração é calculada em separado para os casos de substâncias carcinogênicas e não carcinogênicas, como descrito a seguir.

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

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 Fator de carcinogenicidade da SQI e para não carcinogênicos os valores correspondentes a $1/RfD$ que é a dose de referência da SQI

O fator de risco total para o meio é a soma de todos os riscos calculados, assim

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

Depois da realização das etapas observadas anteriormente, devemos considerar outras informações adicionais, quais sejam: avaliação dos efeitos adversos à saúde humana; avaliação das distribuições temporal e espacial das SQI e seu respectivo mapeamento para momentos de amostragens diferentes, em época de estiagem e de chuva, por exemplo; avaliação da qualidade das análises, em seu contexto integral, da amostragem até a emissão dos resultados passando pelo trabalho dos laboratórios.

Vias de exposição

O trajeto percorrido por uma determinada SQI até atingir um receptor humano em seu ponto de exposição é denominado de caminho de exposição, que ocorre em um ou mais compartimentos naturais do meio físico e mesmo em estruturas construídas, como as edificações.

As vias de exposição às SQI são caracterizadas a partir de informações obtidas investigando os compartimentos do meio físico então contaminados, dos mecanismos de transporte dessas SQI desde a área fonte até atingirem os pontos de exposição devidamente localizados, da definição dos receptores potenciais. No quadro a seguir vemos alguns caminhos de exposição padronizados (IPT, 2014).

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

Os receptores válidos são aqueles que atuam, moram, ou transitam nas proximidades das áreas contaminadas, trabalham nas atividades poluidoras, e que estão em posição de vulnerabilidade em relação às SQI em estudo. Mesmo não sendo o foco do nosso curso, devemos também levar em consideração a biota que está sendo afetada pela contaminação, sendo esta incluída no quadro anterior quanto ao aspecto de via de exposição, mas que pode assumir lugar na avaliação de impacto ambiental dentro dos efeitos provocados pelas substâncias químicas envolvidas na contaminação.

Os trabalhadores envolvidos nas atividades de investigação, as equipes técnicas e todos os envolvidos no GAC podem assumir também a posição de receptores potenciais dentro dos cenários concebidos nos modelos conceituais da área investigada. Também devemos levar em consideração as subpopulações sensíveis e susceptíveis, tais como crianças, gestantes, idosos ou portadores de enfermidades, limitações físicas e comorbidades. Além da existência de hospitais, escolas, áreas de lazer e unidades de tratamento de água.

Cálculo do ingresso das SQI

Os cenários de exposição são fundamentais no processo de quantificação do risco. Conforme a norma ABNT NBR 16209:2013, o cálculo do ingresso deve considerar as três vias de ingresso previstas na avaliação de risco, quais sejam a ingestão, a inalação e o contato dérmico, bem como os diferentes pontos de exposição efetivos e potenciais, definida na consolidação dos cenários de exposição.

A equação geral, segundo a norma ABNT supracitada, para o cálculo do ingresso I de uma SQI é representada a seguir

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

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).

Equação a ser utilizada para ingestão de água subterrânea é seguinte

$$I_n = [Ca \times (IRw \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

Onde:

I_n é o ingresso da SQI “n” por ingestão de água, em litros por quilograma dia (L/kg.d);

IRw 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);

Ca é a Concentração da SQI na água, em miligramas por litro (mg/L).

A equação a ser utilizada para ingestão involuntária de água subterrânea é

$$I_n = [Ca \times (IRw \times ET \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

Onde:

I_n é o ingresso da SQI “n” por ingestão de água, em litros por quilograma dia (L/kg.d);

IRw 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);

Ca é a concentração da SQI na água, em miligramas por litro (mg/L).

A equação a ser utilizada para contato dérmico com água subterrânea é

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

Onde:

In 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 o tempo médio para ocorrência de efeitos adversos (efeitos carcinogênicos ou não carcinogênicos), em dias (d);

Ca é a concentração da SQI na água, em miligramas por litro (mg/L);

CFd é o fator de conversão (10⁻³ L/cm³).

A equação a ser utilizada para ingestão de solo superficial é

$$\text{In} = [\text{Csolo} \times (\text{IRs} \times \text{FI} \times \text{EV} \times \text{CFk} \times \text{EF} \times \text{ED})] / (\text{BW} \times \text{AT})$$

Onde:

In é o ingresso da SQI “n” por ingestão de solo superficial, em miligramas por quilograma dia (mg/kg.dia);

IRS 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);

Csolo é a concentração da SQI no solo superficial, em miligramas por quilograma (mg/kg);

CFk é o fator de conversão (10⁻⁶kg/mg).

A equação a ser utilizada para contato dérmico com solo superficial é

$$\text{In} = [\text{Csolo} \times (\text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABSd} \times \text{EV} \times \text{CFk} \times \text{EF} \times \text{ED})] / (\text{BW} \times \text{AT})$$

Onde:

In 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);

ABSd 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);

CFk é o fator de conversão (10⁻⁶ kg/mg);

Csolo é a concentração da SQI no solo superficial (mg/kg).

A equação a ser utilizada para inalação de partículas de solo (superficial e subsuperficial) é

$$\text{In} = [\text{Csolo} \times (\text{IR} \times \text{ET} \times \text{EV} \times \text{EF} \times \text{ED})] / (\text{BW} \times \text{AT})$$

Onde:

In é o ingresso da SQI “n” para inalação de partículas do solo superficial, em metros cúbicos por quilograma dia (m³/kg.dia);

IR é a taxa de inalação, em metros cúbicos por hora (m³/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);

Csolo é a concentração da SQI no solo superficial, em miligramas por quilograma (mg/kg).

Equação a ser utilizada para inalação em espaços fechados de vapores originados no solo subsuperficial é

$$In = [C_{arEspaço.Fechado} \times (I_{RAESP} \times ET \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

Onde:

In é o ingresso da SQI “n” por inalação de vapores do solo subsuperficial em ambientes fechados, em miligramas por quilograma dia (mg/kg.dia);

I_{RAESP} é a taxa de inalação diária em ambientes fechados, 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_{arEspaço.Fechado} é a concentração da SQI no ar, em miligramas por metro cúbico (mg/m³).

A equação a ser utilizada para inalação em ambientes abertos de vapores originados no solo subsuperficial é

$$In = [CarAmbiente.Aberto \times (IRAAMB \times ET \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

Onde:

In é o ingresso da SQI “n” por inalação de vapores do solo subsuperficial em ambientes abertos, em metros cúbicos por quilogramas dia (m³/kg.dia);

I_{RAAMB} 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);

$C_{\text{arAmbiente.Aberto}}$ é a concentração da SQI no ar em ambiente aberto, em miligramas por metro cúbico (mg/m³).

A equação a ser utilizada para inalação em espaços fechados de vapores originados na água subterrânea é

$$In = [C_{\text{arEspaço.Fechado}} \times (I_{\text{RAESP}} \times ET \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

Onde:

In 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);

I_{RAESP} 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).

$C_{\text{arEspaço.Fechado}}$ é a concentração da SQI no ar em ambiente aberto, em miligramas por metro cúbico (mg/m³).

A equação a ser utilizada para inalação em ambientes abertos de vapores originados na água subterrânea é

$$In = [C_{\text{arAmbiente.Aberto}} \times (I_{\text{RAAMB}} \times ET \times EF \times ED)] / (BW \times AT)$$

Onde:

In 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);

I_{RAAMB} 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).

A equação a ser utilizada para ingestão de alimentos é

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

Onde:

In 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 a concentração da SQI no alimento, em miligramas por quilograma (mg/kg).

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Conceitos

Remediar significa reparar, corrigir, e nos casos de áreas contaminadas temos que imaginar a complexidade de recuperar as condições de um local para próximo de sua originalidade. Nem sempre isso é possível, e nesse caso temos que definir níveis aceitáveis de recuperação tendo em vista o uso pretendido. Nesse capítulo veremos alguns exemplos dessas técnicas utilizadas pelo IPT de São Paulo cujos resultados foram publicados em 2014.

A remediação é um conjunto de técnicas que podem ser divididas em tratamento, que tem o objetivo de reduzir a massa de contaminantes numa dada área e contenção e isolamento, que se destinam a prevenir a movimentação dos contaminantes. Podendo ocorrer a utilização de ambas. Essas medidas têm como meta atingir níveis de risco tolerável. O processo de remediação se apoia nas informações contidas nos relatórios de investigação ambiental em suas fases já estudadas anteriormente.

As tecnologias empregadas na remediação podem ser classificadas quanto ao processo como biológico, físico-químico, térmico e de solidificação e ou estabilização. Não entraremos em detalhes sobre este último, mas é bastante interessante em sua concepção exigindo monitoramento por longo tempo com o objetivo de acompanhar uma possível modificação no cenário pós imobilização da massa de contaminante.

De acordo com o local onde se realizará o trabalho de remediação podemos ter uma atividade *on site* quando ocorre no local da contaminação, *in situ* sem remoção física do meio contaminado; pode ser *on site*, mas com remoção de material contaminado do local *ex situ*, e pode acontecer fora da área contaminada, denominada *off site*. A remoção de material do local, por exemplo solo, implica na reposição de massa equivalente, que pode ser de solo novo proveniente de área próxima e com características semelhantes às do material removido, ou a devolução do solo após o trabalho de descontaminação.

A escolha das técnicas a serem empregadas depende de um estudo atento sobre as possibilidades e disponibilidades espaciais, viabilidade técnica, econômica e ambiental, na escolha mais adequada e eficiente a partir de testes e ensaios de bancada e de campo com simulações das condições previstas para as atividades de remediação para redução da massa de contaminante e com isso diminuir os níveis de risco.

Tecnologias para remediação

Iremos fazer alguns recortes na publicação do IPT de São Paulo para exemplificar alguns tipos de tecnologias aplicáveis aos processos de remediação, aprofundando algumas mais a frente, inclusive abordando os impactos financeiros que essas tecnologias provocam e que devem ser levadas em conta quando da escolha da que parece ser a mais indicada. Lembrando que dificilmente se utiliza de apenas uma técnica, em geral se faz uma combinação de duas ou mais para se atingir melhores níveis de eficiência.

Tipo de tratamento: Biológico					
Tecnologia	Descrição	Meio tratado		Aplicação	
		Solo/sedimento/lama	Água subterrânea/água superficial/lixiviado	In situ	Ex situ
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

Tipo de tratamento: Físico-químico

Tecnologia	Descrição	Meio tratado		Aplicação	
		Solo/sedimento/ lama	Água subterrânea/ água superficial/ lixiviado	In situ	Ex situ
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

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

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	

Vários fatores podem interferir no desempenho dos processos de remediação, de acordo com o processo escolhido os parâmetros pH, OD, DBO, DQO, temperatura, por exemplo, são decisivos quando se pretende fazer uso de biotecnologias, pois como já foi visto, essas tecnologias são baseadas no metabolismo de microrganismos que, por sua vez, dependem de fatores muito delicados e específicos para manterem a vida e poder reduzir a matéria carbonácea na obtenção de energia. Mesmo quando o processo é físico-químico ou térmico, existem interferentes em nível geoquímico e hidrogeológico, tamanho de partículas, características e estruturas químicas da SQI, são outras tantas fontes de interferência, que devem ser previstas ainda na fase de teste de bancada.

Oxidação química.

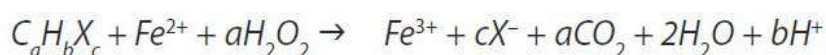
É o processo que se baseia em reações químicas de óxirredução, ou seja, processos em que substâncias se oxidam e se reduzem, dessa maneira compostos de estrutura molecular complexa são fracionadas a moléculas simples e inócuas ao ser humano e ao meio ambiente como CO₂, H₂O, N₂, entre outras, bem como íons inorgânicos, de tal forma que a massa de contaminante seja reduzida e com ela os impactos sobre a área contaminada e os receptores.

O que se quer é que o agente oxidante tenha o maior potencial de oxidação possível, ou seja tenha a capacidade de oxidar a maior parte dos compostos de interesse e cujas reações não gerem substâncias mais tóxicas que os contaminantes originais, e que a sua utilização

seja viável tanto do ponto de vista técnico operacional, quanto ambiental e financeiro. Dentre os oxidantes se destacam o peróxido de hidrogênio, o permanganato de potássio, o ozônio e o persulfato de sódio.

Vamos falar brevemente do reagente fenton, que é a reação do peróxido de hidrogênio (potencial de oxidação de 1,77 V relativamente ao eletrodo de hidrogênio) com íon ferro (II), originando o radical livre hidroxil ($\bullet\text{OH}$) com potencial de oxidação de 2,80 V. O íon ferro (II) pode ter origem natural no solo ou na água subterrânea, contudo se a concentração desse íon não for suficiente nesses compartimentos, será necessária a injeção de solução do íon Fe (II), antes da adição do peróxido de hidrogênio em concentração suficiente.

A reação de Fenton pode ser descrita pela seguinte equação



Onde $\text{C}_a\text{H}_b\text{X}_c$ é o composto orgânico halogenado que se quer degradar.

O reagente de Fenton tem sido largamente utilizado para degradar compostos orgânicos complexos como fenóis, pesticidas e formaldeídos, entre outros, presentes em efluentes líquidos industriais, em lodos e solos contaminados. Ele pode servir, por exemplo, para diminuir a toxicidade do contaminante e aumentar sua biodegradabilidade no meio, alterações positivas nos parâmetros DBO e DQO, bem como a remoção de cor e odor.

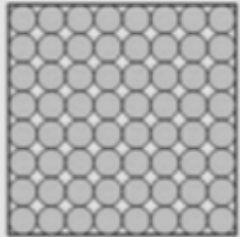
Existem vantagens e desvantagens da aplicação dessa técnica. Em termos de vantagem, a oxidação química é capaz de degradar os contaminantes *in situ* e ocorre em curto espaço de tempo, no máximo em alguns meses, mas em geral poucas horas ou dias são suficientes; com exceção do reagente de Fenton, produz poucas emissões gasosas, em termos de custo financeiro tanto a operação quanto o monitoramento, estão abaixo de outras técnicas. Em relação às desvantagens, temos que é uma técnica que necessita de boa permeabilidade do solo a ser recuperado, é um processo que gera uma quantidade significativa de gases, o que aumenta o risco de explosões e outros acidentes operacionais, a possibilidade de obstrução dos poros do solo devido à precipitação de minerais durante as reações de oxidação.

Por falar em custos, vejamos um caso de remediação por oxidação química onde o agente oxidante escolhido foi o permanganato de potássio, num terreno contaminado com tricloroetileno, numa concentração variável de 19 a 132 mg.kg⁻¹, numa área de aproximadamente 4000 m², nos Estados Unidos em 1997, que teve um custo de quase US\$ 600.000.

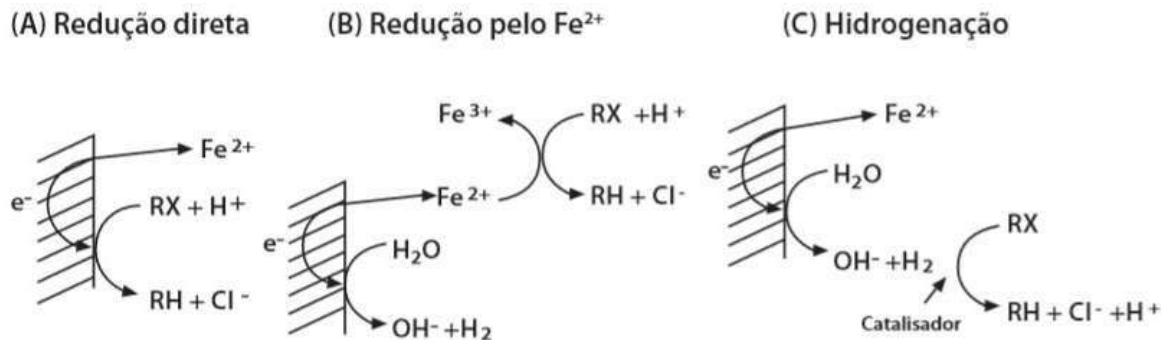
Nanorremediação

Trata-se de uma tecnologia emergente que vem ganhando força em todo o mundo atualmente. Quando falamos de nanorremediação estamos tratando de partículas que variam de 1 a 100 nm, ou seja, uma ordem de grandeza de 10^{-9} m, e que pode ser utilizada na descontaminação de solos e águas subterrâneas. Por conta das dimensões envolvidas essas partículas assumem muitas vezes comportamentos fluídicos. As reações envolvidas são de caráter catalítico e de redução química.

A técnica se baseia na capacidade que alguns metais possuem de se oxidarem rapidamente na presença de compostos orgânicos, e lembrando o fenômeno de oxirredução, onde uma substância ou composto que oxida implica em outro composto ou substância que se reduz, daí se esses metais estão se oxidando, teremos outras partículas se reduzindo. Outra propriedade dessas nanopartículas é a área de contato, até parece paradoxal, mas, quanto menor a partícula maior a superfície de contato, nesse caso as dimensões nano oferecem áreas superficiais imensas, na tabela abaixo extraída da publicação de 2014 do IPT de São Paulo, temos a comparação entre as escalas micro e nano.

	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		

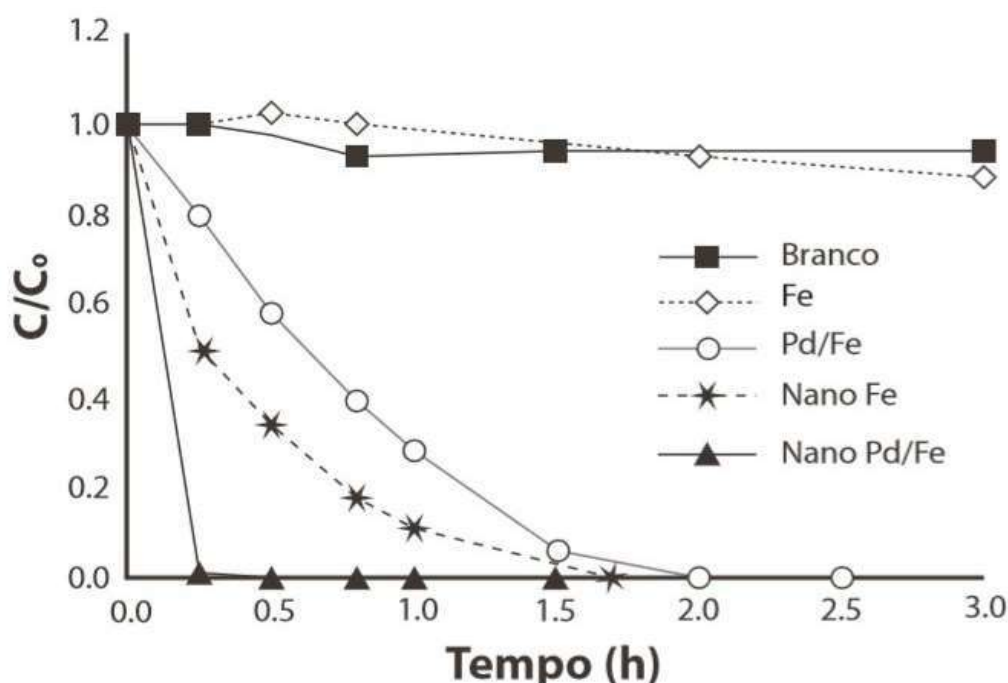
Vários metais são utilizados na nanorremediação, mas iremos restringir nossas observações ao ferro elementar, ou Fe^0 , cuja reatividade pode ser acompanhada na figura abaixo.



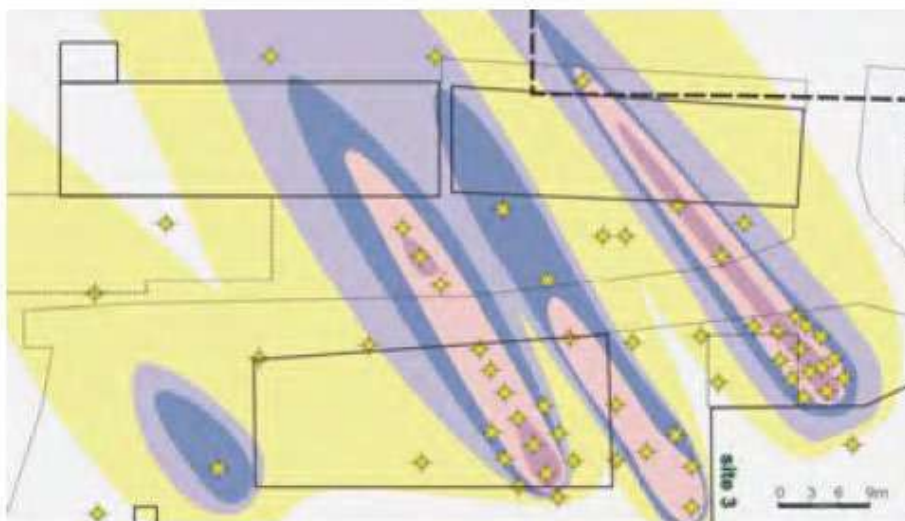
O Fe^0 é um agente redutor que reage tanto com o OD quanto diretamente com a água, oxidando para Fe^{2+} , liberando para o meio dois elétrons, esses elétrons são os principais responsáveis pela redução dos compostos que se pretende reduzir. Além disso, o Fe^0 pode reagir diretamente com o contaminante, o que pode ser bastante interessante no caso onde a umidade do solo é baixa ou ainda nos casos dos compostos insolúveis em meio aquoso. O quadro a seguir traz alguns compostos que podem ser tratados por nanorremediação por partículas de Fe^0 , extraído de IPT, 2014.

Etanoclorados: 1,1,2,2-Tetracloroetano, 1,1,1,2-Tetracloroetano, 1,1,1-Tricloroetano (TCA), 1,1,2-Tricloroetano, cis-Dicloroetano, trans-Dicloroetano, 1,1-Dicloroetano (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, Triclorofluoreto (Freon 11), 1,1,2-Triclorotrifluoreto (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.

É possível a utilização de nanopartículas bimetálicas, como por exemplo Pd/Fe, o paládio e o ferro aceleram o tempo reacional de maneira notável, conforme gráfico a seguir, extraído de IPT, 2014., onde se mostra a redução de tricloroetileno por diferentes tipos de agentes redutores.



O custo das nanopartículas de Fe⁰, com alto grau de pureza pode chegar a 125 euros o kg, enquanto o processo de nanorremediação, varia de 120 a 200 euros por m³ de solo contaminado, tratado in situ. Percebe-se que os principais fatores que podem afetar os custos com a tecnologia de nanopartículas é o tamanho da área que passará pelo processo de remediação, o número de poços de injeção e de monitoramento, o método escolhido para a injeção, a quantidade de nanopartículas de Fe, além do número de amostras e amostragens realizadas no período de monitoramento do desempenho e da conformidade. As figuras a seguir mostram a distribuição dos poços de injeção de nanopartículas em uma área contaminada, extraídas de IPT, 2014.



Biorremediação

É a tecnologia que utiliza a atividade biológica dos organismos em sua necessidade de obtenção de carbono e energia, em particular as bactérias. Esses microrganismos vêm evoluindo ao longo do tempo e desenvolveram uma gama enorme de enzimas, capazes de degradar uma grande variedade de compostos orgânicos. Para compostos novos essa capacidade de se adaptar torna a microbiota um importante recurso para o desenvolvimento de novos processos.

Os compostos orgânicos podem ser classificados como biodegradáveis, persistentes e recalcitrantes, conforme sejam facilmente aproveitados pela microbiota, dificilmente são degradados em condições naturais e os últimos são aqueles que impõem maior investimento e trabalho para serem biodegradados. Consórcios microbianos são empregados nas situações em que compostos persistentes e recalcitrantes estão envolvidos.

Vamos abordar essa tecnologia em duas etapas, na primeira veremos a atividade microbiana, mais a frente, estudaremos a fitorremediação como caso particular da biorremediação. A atividade microbiana se deve à sua versatilidade metabólica advinda da diversidade enzimática, permitindo que bactérias reduzam a concentração e a toxicidade de grande número de compostos e substâncias contaminantes, como por exemplo os HPA, PCB, e pesticidas organoclorados, além de metais pesados.

É grande a importância da diversidade microbiana no contexto da recuperação de áreas contaminadas, tanto pela atividade dos microrganismos, quanto pela produção de enzimas elaboradas para transformar a estrutura complexa dos contaminantes em compostos mais simples e acessíveis aos organismos, para que estes possam aproveitar essas substâncias como substratos, fontes de nutrientes e de energia no processo de respiração.

Faz-se necessário que atentemos para as necessidades e exigências de cada microrganismo, que podem ser aeróbios ou anaeróbios, conforme utilizem ou não oxigênio disponível em sua respiração; podendo requerer temperatura específicas para que tenham desempenho otimizado, bem como umidade e condições de radiação luminosa, a presença ou ausência de certos nutrientes, como cofatores ou coenzimas, que contribuem para a dinâmica enzimática, e assim por diante.

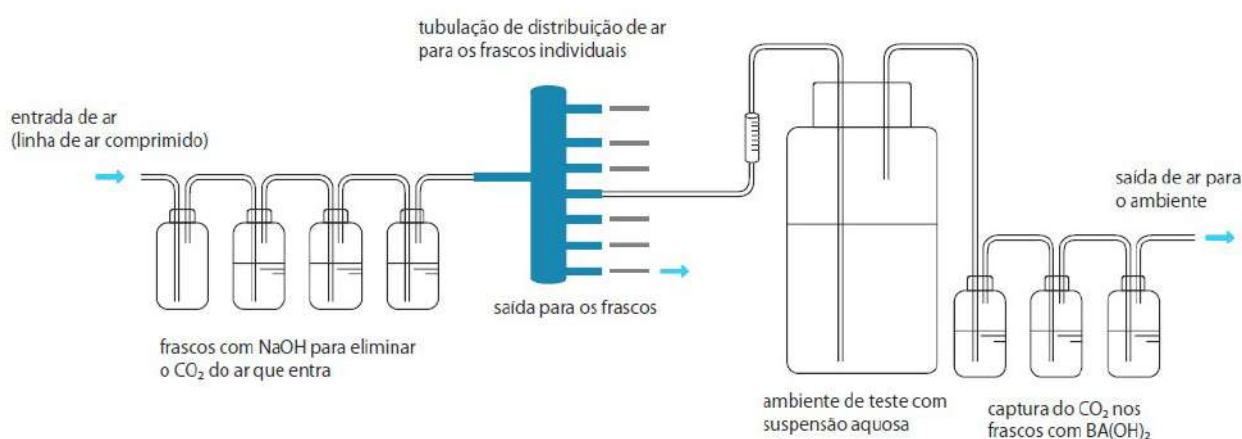
A seguir um quadro com alguns exemplos de microrganismos e suas possíveis aplicações (IPT, 2014).

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	Cerniglia, (1992)
<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	
<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>AnthracoPhillum 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		
<i>DSPM95</i>	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)

É possível aplicar a biorremediação *in situ* e *ex situ*, em ambos os casos, podemos acelerar a atividade microbiana a partir da adição de compostos ou substâncias que intensifiquem o crescimento celular e, conseqüentemente, a degradação do contaminante, pela comunidade microbiana autóctone. Esse procedimento é chamado de bioestimulação, fazendo adição de sais, fontes de carbono, enzimas extracelulares, emulsificantes, surfactantes, entre outros, assim como a correção de pH, temperatura e injeção de oxigênio, ou a retirada deste, conforme a natureza dos organismos.

A aceleração da biorremediação pode ser realizada pela bioaumentação, que é a adição de microrganismos comuns da própria área, ou cultivados em laboratório, ou ainda modificados geneticamente, com o propósito de prover organismos em excesso na área que se pretende descontaminar. A ideia é promover a biodisponibilidade dos contaminantes a partir da atividade de maior número de microrganismos, em sua maioria bactérias, embora sejam utilizados também fungos e algas.

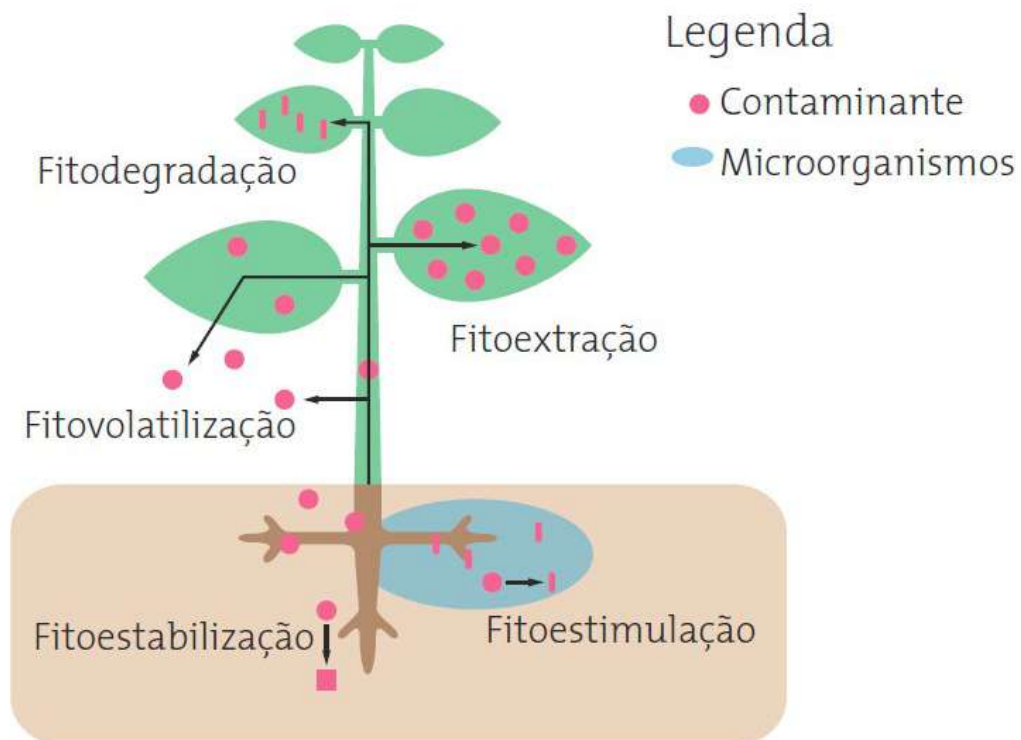
A figura a seguir ilustra um ensaio de laboratório que verifica a emissão de CO_2 como indicativo da atividade microbiana, esse ensaio também pode utilizar CH_4 como indicativo, isso depende se os microrganismos são aeróbios ou anaeróbios. Adaptado do IPT de São Paulo, 2014.



Fitorremediação

É uma técnica que utiliza plantas com a capacidade de alterar a dinâmica dos contaminantes, podendo reter e reduzir as concentrações, dessa forma esses contaminantes se tornam menos disponíveis no ambiente. Essas plantas utilizam mecanismos bioquímicos e enzimáticos que conseguem modificar a estrutura molecular dos contaminantes e com isso degradá-los a estruturas mais simples e menos tóxicas ou ainda, moléculas inorgânicas atóxicas.

A fisiologia desses organismos permite que se desenvolvam em ambientes contaminados, onde suas estruturas celulares ou radiculares podem aproveitar esses contaminantes em seu benefício. Os mecanismos observados para esse processo de biodegradação podem ser a fitoestabilização, fitoestimulação, fitodegradação e fitovolatilização. A figura a baixo mostra esquematicamente esses processos, extraído de IPT, 2014.



No processo de fitoestabilização a massa de composto contaminante se torna mais estável no solo a partir de efeitos físico-químicos provocados pela planta. As raízes aumentam a fixação de contaminantes de maneira física, implicando numa redução no processo de lixiviação. Na fitoestabilização química ocorre liberação de substâncias que tem capacidade de modificar a solubilidade do contaminante, tornando o mesmo inerte e menos biodisponível. Nas raízes pode ocorrer também relações de mutualismo envolvendo as plantas, bactérias e fungos.

A fitoextração envolve a absorção dos poluentes do solo para os tecidos das raízes até às fibras de outras partes das plantas. Superacumuladoras são assim chamadas as plantas que possuem altas taxas de absorção e acumulação de substâncias contaminantes.

A fitodegradação ocorre por conta de complexos enzimáticos capazes de degradar moléculas muito complexas em compostos menos tóxicos. Já a fitovolatilização é o processo onde os compostos são absorvidos pelas plantas e depois, após reações físico-químicas e ou enzimáticas, são liberados compostos voláteis via transpiração. Contudo essa tecnologia possui limitações e requer atenção para que não se lance na atmosfera compostos perigosos.

Contaminante	Espécie remediadora	Família	Mecanismo	Referência
HCH	<i>Brachiaria decumbens</i>	<i>Poaceae</i>	Capaz de absorver HCH	IPT (2013)
Contaminantes orgânicos (TPH, PAHs, pesticidas, solventes clorados, PCBs)	<i>Medicago sativa</i> L.	<i>Fabaceae</i>	Redução dos contaminantes	White (2000); Chaundry et al. (2002)
Sódio trifloxisulfuron	<i>Mucuna aterrima</i> (Piper & Tracy) Holland	<i>Fabaceae</i>	–	Procópio et al.(2004); Santos et al. (2004); Pires et al.(2006)
Tricloroetileno	<i>Leucaena leucocephala</i> (Lam.) de Wit	<i>Fabaceae</i>	Capaz de absorver e metabolizar TCE	Doty et al. (2003)
Contaminantes orgânicos (TPH, PAHs, pesticidas, solventes clorados, PCBs)	<i>Ricinus communis</i> L.	<i>Euphorbiaceae</i>	–	Huang et al. (2011)
HCH	<i>Schinus molle</i>	<i>Anacardiaceae</i>	Capaz de absorver HCH	IPT (2013)
HCH	<i>Schinus terebentifolius</i>	<i>Anacardiaceae</i>	Capaz de absorver HCH	IPT (2013)

De maneira complementar, podemos fazer uso da fitorremediação com fins paisagísticos e recreativos, pois responde à expectativa de que o processo de recuperação ambiental prevê dentre outras coisas a agregação de valores e a utilização dos metais que estão retidos nas fibras das plantas após a extração do meio.

A fitorremediação possui vantagens e desvantagens que devem ser consideradas antes de se escolher essa tecnologia para a remediação de áreas contaminadas. Dentre as vantagens possíveis temos a melhoria da qualidade do ar, bem como o sequestro de gases estufa; baixa geração secundária de resíduos para o meio físico; melhoria da estética paisagística; pode ser aplicada em regiões de difícil acesso. Já as desvantagens dizem respeito às limitações das próprias plantas, por exemplo, à área de ação, restrita na maioria da vezes às raízes. Assim, se os contaminantes se encontram a grandes profundidades, essa limitação fisiológica impedirá a escolha da fitorremediação.

Dessorção térmica *in situ*

É uma tecnologia que se baseia na possibilidade de remoção dos contaminantes do meio físico utilizando energia térmica, ou seja, através de aquecimento no local contaminado, volatilizando os compostos, que, por sua vez, serão coletados e tratados. A dessorção térmica

in situ (DTIS) começou a ser utilizada nos Estados Unidos em larga escala na década de 1990, e é bastante eficiente em casos específicos, que serão abordados mais a frente.

Se distingue de outras técnicas térmicas como a pirólise, a incineração e a vitrificação, por utilizar temperaturas bem mais baixas que aquelas, mas que não impede de que se tenha grande consumo energético como as demais. A DTIS surgiu como uma adaptação de uma técnica de recuperação de jazidas petrolíferas em profundidades de mais de 600 metros, hoje a técnica de DTIS se limita a 60 m.

Diferente das outras técnicas que abordamos até aqui, na DTIS o contaminante não é destruído ainda no compartimento natural de interesse, solo e água subterrânea, mas sim volatilizado e coletado para posterior tratamento e destinação. Os componentes que não tenham sido degradados no local, são arrastados pelo fluxo de gás ou vapor até a superfície através de bombas de sucção até atingir as unidades de tratamento, que são em geral, formadas por trocadores de calor, reatores de oxidação térmica e colunas de carvão ativado ou de outros recheios para fins de neutralização.

A seguir temos um quadro que mostra casos de empresas que utilizaram a DTIS, extraído de IPT, 2014.

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%)

A US EPA disponibilizou em sua página na Internet os custos relativos à implantação de uma planta de STIS para fins de remediação, esses custos foram calculados utilizando um software chamado de Engenharia de Custos e Requisitos para Remediação (RACER), versão 2006.

Parâmetros RACER	Área pequena		Área grande	
	Cenário A Fácil	Cenário B Difícil	Cenário C Fácil	Cenário D 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
Coeficiente 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

A DTIS possui vantagens e desvantagens quanto à sua aplicação. Dentre as vantagens temos que é bastante eficiente para solos contaminados por hidrocarbonetos derivados de petróleo onde tenha ocorrido grande volume de contaminação; garante descontaminação total independentemente da quantidade a ser tratada; é interessante por não exigir remoção de solo do local contaminado; quando bem planejado, o sistema não emite gases tóxicos e nem produz resíduos perigosos.

Dentre as desvantagens temos a necessidade de estação de tratamento de efluentes para os lixiviados; a dessorção térmica não é seletiva, logo tudo que estiver na área será destruído pelas ondas de calor. Quando o local exige remoção de solo para posterior retorno do mesmo após tratamento, a depender do volume a ser tratado vai exigir mais tempo de trabalho e espaço ex situ para o tratamento do solo contaminado, o que aumentará o custo operacional. Mesmo in situ, a montagem do sistema demanda muito tempo e só vale a pena para grandes áreas.

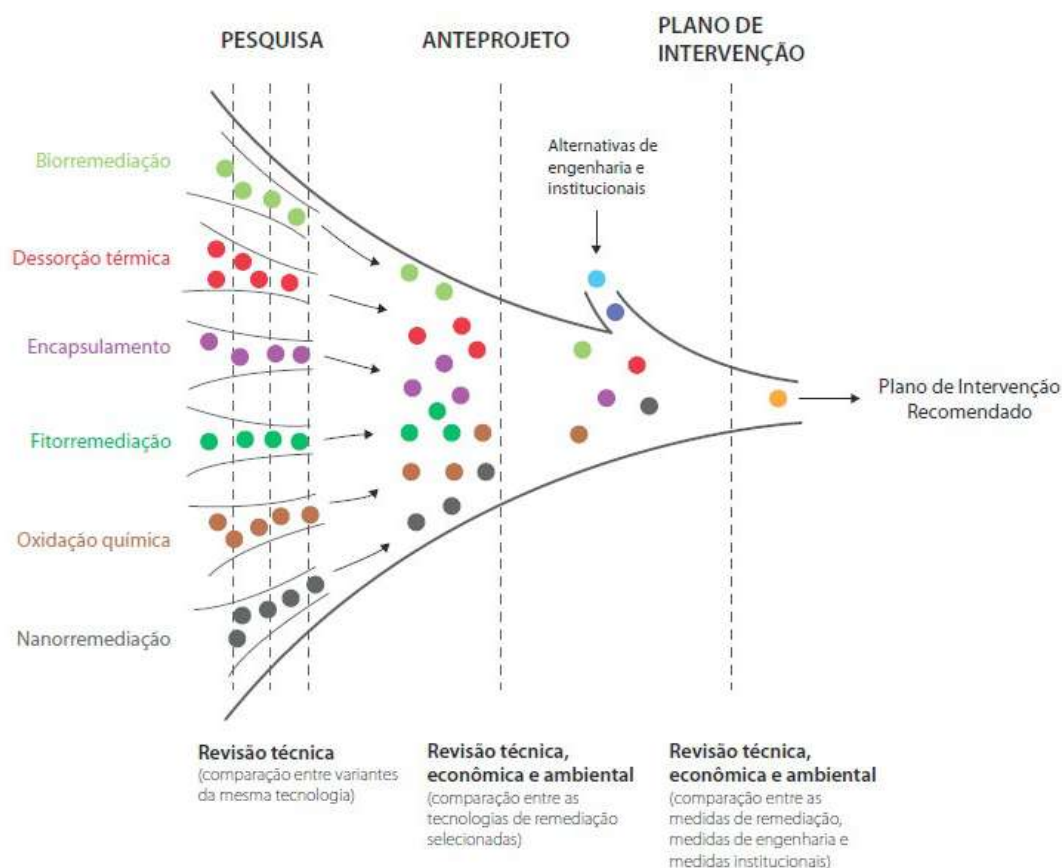
CAPÍTULO 5

PLANO DE INTERVENÇÃO

Chegamos ao ponto que representa um dos principais objetivos do nosso curso, que é justamente ter uma base para a elaboração de planos de intervenção em GAC. Após as etapas de identificação e diagnóstico, vem agora a de intervenção na área contaminada na qual se desenvolve o processo de gestão. Um fluxograma ilustrativo pode ser recortado da publicação do IPT, 2014.



Antes da tomada de decisão para implementar o plano de intervenção as ideias e soluções são as mais diversas, muitas são as alternativas para a escolha de qual ou quais seriam mais eficientes e adequadas à realidade de cada situação. Os técnicos e pesquisadores do IPT elaboraram o que foi chamado de funil de decisão, nesse esquema são disponibilizados os processos e técnicas das medidas de engenharia que serão selecionados após serem comparados frente às medidas institucionais e de engenharia, bem como as revisões de caráter técnico-científico.



Medidas institucionais

Medidas de controle institucional ou simplesmente controle institucional, são ações imprescindíveis para implementar os procedimentos normativos e legais em relação à legislação ambiental vigente, com o objetivo de se preservar o bem-estar da população, a integridade física, a segurança pública, a higiene ocupacional dos receptores potenciais e a preservação dos recursos naturais.

Essas ações são aplicadas sob fiscalização dos órgãos ambientais competentes, conforme os princípios da prevenção e da precaução em face do interesse de se minimizar o risco à saúde humana. Importante lembrar o papel da população civil que está envolvida nessa discussão, pois o risco e as atividades de remediação e de intervenção de um modo geral precisam ser comunicadas, ou seja, pelo fato de estarmos lidando com bens de interesse comum e que em geral as áreas contaminadas extrapolam os muros das empresas, as pessoas devem ser notificadas e instruídas quanto ao ocorrido e de como proceder.

Deve-se definir os responsáveis pelas medidas a serem adotadas e promover comunicação entre os envolvidos, gerando relatórios e promovendo reuniões para monitoramento do processo. A ASTM editou a norma Risk-Based Corrective Action (RBCA)

em 2010, que define o controle institucional como restrições legais de uso ou acesso a local contaminado com o fim de se reduzir ou eliminar exposições potenciais a contaminantes.

Essas restrições podem ser de uso, que estabelece as áreas restritas para movimentação de solo contaminado, perfuração de poços, escavação e cadastro e inscrição dos imóveis, e restrição de acesso, que é a interdição da área contaminada, o embargo das atividades locais e o estabelecimento de zonas de restrição de uso e ocupação. Portanto essas restrições têm caráter preventivo, pois visam limitar a exposição da população aos contaminantes presentes no solo e na água subterrânea.

As medidas institucionais são fundamentais para o acompanhamento da utilização e da evolução da ocupação de uma determinada área contaminada, bem como estabelece critérios para o gerenciamento e comunicação do risco à saúde humana e dos impactos provocados pela contaminação, principalmente em áreas que terão restrições de acesso e utilização em função de medidas de engenharia e de remediação em desenvolvimento.

Medidas de engenharia

São ações baseadas na prática da engenharia, cuja finalidade de interromper a exposição dos receptores potenciais atuando sobre as vias de exposição e sobre as fontes primárias de contaminação. Envolve investigação, dimensionamento, projeto, implantação, gerenciamento e monitoramento de todas as atividades desenvolvidas na área contaminada.

Essas atividades envolvem processos de recobrimento, escavação, impermeabilização, instalação de equipamentos de controle, entre outras obras de engenharia relativas às atividades ligadas aos processos de recuperação e monitoramento de áreas contaminadas, visando manter ou reduzir o risco a níveis aceitáveis, ou ainda, evitar a exposição de um receptor às SQI que apresentaram risco à saúde humana.

Diferente das medidas de remediação, as medidas de engenharia não pretendem reduzir a massa de contaminantes, mas o controle e minimização dos níveis de exposição dos receptores potenciais. Essas medidas devem ser dimensionadas adequadamente antes de serem implantadas. Nesse dimensionamento deve-se prever especialmente os limites que contornam a área contaminada com o propósito de assegurar que haja garantia de segurança à integridade dos potenciais receptores e da capacidade de monitorar todo o processo de remediação.

Se por acaso se define como medida de engenharia a construção de um local destinado a eventos culturais numa área contaminada, temos que garantir que essa atividade seja segura, monitorando o uso atual e futuro.

O plano de intervenção

Esse plano pode ser sintetizado no fluxograma a seguir, adaptado da publicação do IPT, 2014.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

O ser humano desenvolveu, ao longo do tempo, tecnologias que lhe renderam conforto e satisfação; sintetizou medicamentos revolucionários; materiais com resistência e leveza incríveis; reproduziu as cores da natureza e confeccionou tecidos inteligentes; lentes e ligas metálicas que permitiram o avanço da inteligência artificial. Contudo esse progresso trouxe consigo reações adversas, os resíduos perigosos ameaçam a vida no planeta, os recursos naturais não são apenas explorados em seus limites, mas também são comprometidos pela contaminação de suas reservas, assim acontece com o solo, a água e o ar.

Se de um lado houve esse prejuízo à harmonia ecológica e as estruturas naturais foram abaladas pela ganância e ignorância, ocorreu também que as ciências poderiam se unir para salvar a humanidade da extinção quase certa, pois os químicos, biólogos, geólogos, engenheiros, físicos, arqueólogos, psicólogos, epidemiologistas, nutricionistas, ambientalistas e ativistas, perceberam que tinham muitas coisas em comum, começando pela vontade de viver, de permitir que as futuras gerações usufruíssem daquilo que hoje nos sustenta, porque é possível ter uma existência apoiada na sustentabilidade.

Identificar, investigar, gerenciar e recuperar áreas contaminadas por substâncias e compostos químicos tornou os pesquisadores, gestores e empreendedores mais humanos, mais conscientes de que é possível corrigir uma rota mal escolhida, é factível e viável investir em tecnologias que ampliam a nossa visão e a nossa relação com o meio ambiente.

Este pequeno material de consulta tenta resumidamente mostrar a amplitude do tema e de como todos nós precisamos conhecer mais nosso papel enquanto envolvidos e responsáveis pela preservação e manutenção da vida. A diversidade de possibilidades e a riqueza de oportunidades são alimentadas pelos desafios. Desafio de conceber processos menos poluentes, menos agressivos, que gerem menos resíduos, resíduos que possam ser reciclados, reaproveitados, repensados.

Vimos que temos compromisso com a natureza, pois estamos inseridos nela, porque se não corrigirmos nossos erros, a resposta da Terra poderá não ser amigável. Daí a urgência, não só do mapeamento das áreas e compartimentos naturais contaminados, mas de quais ferramentas tecnológicas poderemos fazer uso para retribuímos com o melhor disponível, tudo aquilo que este mundo maravilhoso nos presenteou.

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, 2007.

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 16209**: Avaliação do risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-3**: Avaliação do passivo ambiental em solo e água subterrânea – Parte 3: Investigação detalhada. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16210**: 2013, Modelo conceitual no gerenciamento de áreas contaminadas: Procedimentos. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

BRAGA, B. HESPANHOL, I. CONEJO, J. G. L. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2ª Edição, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Pearson Prentice Hall. São Paulo, 2005.

BRASIL. **Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. São Paulo, 2017.

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.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. Organizadores Sandra Lúcia de Moraes, Cláudia Echevengua Teixeira, Alexandre Magno de Sousa Maximiano. 1.ed. rev. São Paulo : IPT. BNDES. São Paulo, 2014.

SKOOG. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição Norte Americana. Editora THOMSON. São Paulo, 2009.

SOBRE O AUTOR

José Luiz Lima da Silva, é servidor público estadual desde 2009, lotado na Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH), como Analista em Gestão Ambiental. É Instrutor do CEFOSPE para o Curso Introdução à Química Ambiental e Gerenciamento de Áreas Contaminadas e Tutor do mesmo Curso na Plataforma Microsoft Teams. Possui Mestrado em Engenharia Civil com ênfase em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, cuja Dissertação focou no problema de áreas contaminadas por combustíveis de origem petroquímica, pela UFPE; Graduado em Química Industrial pela UFPE. Atua na área de Química Analítica como Analista Químico e Controle de Qualidade em laboratórios de grande porte desde 1986, com conhecimentos em Galvanoplastia, Análise Instrumental de Absorção Atômica, Cromatografia, Fluorescência de Raios-X, Metalografia, Tratamentos de Efluentes Industriais, Auditoria de Certificação ISO 9001, Auditoria de Certificação ISO 14.000, Auditoria de Acreditação ISO 17.025, Fiscalização Ambiental, Análise de Projetos Ambientais e Análise de Estudos de Passivo Ambiental.

