



THE GROUNDWATER POLLUTION AND HYDROLOGY COURSE

Rosana Kazuko Tomita

CIPN – Setor de Normatização de Ações e
Informações Ambientais

Diretoria de Controle de Poluição Ambiental



Engenharia de Remediação: Estratégias, Tecnologias e Projeto

Engenharia de Remediação

- Aplicação de princípios de engenharia para avaliar e projetar sistemas de remediação para solo e águas subterrâneas contaminadas
- Desafio: aplicabilidade do conhecimento de processos em solo/aquífero
- Um enfoque multidisciplinar (hidrogeologia, geoquímica, engenharia)

Caracterização do Local

- Meta: coletar dados suficientes para selecionar e projetar as ações de remediação
- Não se pode subestimar a importância desta fase
- É preciso estabelecer os objetivos da qualidade dos dados
- A caracterização não termina com a escolha do projeto; a remediação é uma forma de caracterização do local

Modelo Conceitual do Local (CSM) como Base para Decisões e Projetos de Remediação

- Análise do local
- Quais contaminantes estão presentes e conduzirão a descontaminação?
- Onde eles estão localizados e em que forma?
- Qual é/era a fonte da contaminação?
- Quais são as características físicas, químicas, microbiológicas das zonas contaminadas?
- Os contaminantes continuam a migrar?
- Quais são os caminhos e os potenciais receptores?
- Quais são as características dominantes que provavelmente conduzirão a escolha do projeto?
- Quais são os objetivos institucionais que devem ser atingidos?

Opções de Tecnologias in-Situ de Tratamento e Remediação

Transferência de fase

- ☞ Extração de Vapor do Solo (SVE)
- ☞ Aquecimento do solo/SVE
- ☞ "Air sparging"/SVE
- ☞ Aeração do poço
- ☞ Aquecimento condutivo
- ☞ Extração multifásica a vácuo

Transformação/Destruição

- ☞ Biodegradação (aeróbica ou anaeróbica)
 - Substrato primário
 - Cometabolismo
- ☞ Oxidação Química
 - Radicais hidroxilas
 - Permanganato
 - Persulfato
 - Ferro reativo
- ☞ Oxidação Térmica
 - Pirólise

Estratégia: Alternativas de Remediação para Fontes – Zonas Vadasas (Não Saturadas)

- ✓ Eliminar a fonte primária
 - Remoção do tanque ou tubulação
- ✓ Remoção da contaminação in-situ
 - Extração de vapor do solo (SVE)
 - Extração multifásica (ex.: SVE a vácuo)
 - Oxidação
 - Biorremediação
- ✓ Contenção
 - Tecnologia de barreiras

Remediação In-Situ: Extração de Vapor do Solo (SVE)

- Reduz a concentração de compostos voláteis adsorvidos no solo em zonas vadasas
- Aplicação de vácuo no solo para criar um gradiente de pressão negativo que causa movimentos dos vapores em direção aos poços de extração
- Tratamento dos vapores extraídos
- Eficiente na redução da concentração de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e de alguns semi-voláteis (SVOCs) encontrados em produtos petroquímicos

SVE: Vantagens e Desvantagens

Vantagens

- Desempenho comprovado, equipamentos facilmente obtidos, fácil instalação
- Perturbação mínima dos locais de operação
- Tempo curto de tratamento (6 meses a 2 anos)
- Fácil combinação com outras tecnologias (“air sparging”, biorremediação)
- Pode ser usado sob construções e locais que não podem ser escavados

SVE: Vantagens e Desvantagens

Desvantagens

- Dificilmente se atinge uma redução na concentração superiores a 90%
- Eficácia diminui quando aplicado em locais com baixa permeabilidade do solo ou solos estratificados
- Trata somente solo de zonas não saturadas; outros métodos são necessários para tratar solos de zonas saturadas e águas subterrâneas

Extração Multifásica de Fluido

- Remoção simultânea de água subterrânea, vapor do solo, e produto a partir de um único poço de extração, a vácuo.
- Rebaixamento do nível da água subterrânea
- Remediação do produto residual com SVE

Vantagens e Limitações da Extração Multifásica

Vantagens

- Alta taxa de extração de água em locais de baixa permeabilidade
- Aumenta a zona de influência para extração de vapor
- Adequado para contaminação de solo saturado
- Aumenta remoção de fase livre e produto residual
- Reduz potencialmente as necessidades de tratamento de águas subterrâneas por "air stripping"

Vantagens e Limitações da Extração Multifásica

Limitações

- Custos de operação podem ser altos devido à potência do exaustor e exigências do tratamento das águas subterrâneas
- Possível curto circuito da vazão de ar pode limitar a eficácia

Alternativas de Remediação para Fontes – Zonas Saturadas

- Remoção ou destruição da contaminação in-situ
 - Mobilizar e extrair (ex.: vapor, surfactantes)
 - Oxidação
 - Biodegradação
- Contenção
 - Tecnologia de barreiras (barreiras permeáveis reativas)
- Nenhuma ação (dissolução e lavagem devido ao gradiente natural)

Remediação de DNAPL em Águas Subterrâneas

- DNAPL = Fase líquida não aquosa densa (ex.: solventes industriais, creosotos, alguns pesticidas, PCB)
- Significativo progresso científico no entendimento do comportamento de DNAPL ➡ modelagem
- Experiências controladas de campo de várias tecnologias mostram remoções superiores a 80%

Remediação de DNAPL em Águas Subterrâneas

- ☞ Tratamento Térmico
- ☞ “Flushing” com Surfactante/Co-solvente
- ☞ Oxidação/Redução Química

Controle da Fonte: “Flushing” com Surfactante/Co-solvente

- Injeção de solução surfactante/co-solvente para solubilizar e/ou mobilizar DNAPL ou NAPL
- A mistura da solução injetada com o contaminante, e a água subterrânea são extraídos através do poço de extração e tratados adequadamente.
- Solução surfactante/co-solvente: consiste de um ou mais reagentes, que são solúveis ou miscíveis na fase aquosa. Possui propriedades apropriadas para o contaminante e o geossistema em consideração

Controle da Fonte: “Flushing” com Surfactante/Co-solvente

☞ Mecanismo de remoção

- **Mobilização:** Solução injetada interage com o contaminante, diminuindo a tensão interfacial entre o contaminante e a fase aquosa, aumentando a solubilidade do contaminante (solubilização)
- **Solubilização:** os contaminantes são solubilizados em micelas, pela mistura de solução de solvente orgânico em altas concentrações (inundação de solvente)

Controle da Fonte: “Flushing” com Surfactante/Co-solvente - Limitações

- Geologia heterogênea desvia a corrente de surfactante ao redor das zonas contaminadas
- Baixa permeabilidade conduz a tempos de tratamento longos
- Risco de mobilização descendente de DNAPL
- A avaliação da performance é incerta e/ou onerosa

Remediação In-Situ: Oxidação / Redução Química

- Converte quimicamente contaminantes perigosos em não-perigosos ou em compostos menos tóxicos, que são mais estáveis, menos móveis, ou inertes
- Teoricamente, todos os contaminantes orgânicos podem ser oxidados a dióxido de carbono e água sob condições suficientes de oxidação
- A oxidação é um processo não específico: todos os compostos num sistema, que podem ser oxidados por um dado reagente, reagirão
- \therefore Compostos orgânicos no solo podem reagir, aumentando o volume de reagente necessário

Remediação In-Situ: Oxidação / Redução Química

- Injeção de oxidante químico em zona vadosa ou em zona saturada
- Oxidante reage diretamente com o composto orgânico (ex. permanganato) ou forma espécies reativas (ex. Fenton's, persulfato)
- Fenton's (ferro e peróxido de hidrogênio), ozônio, peróxido de hidrogênio formam radicais hidroxilas ($\text{OH}\bullet$) que são oxidantes universais
- Taxas de reação são geralmente muito altas

Oxidação / Redução Química: Opções de Oxidantes

Permanganato

- KMnO_4 (sólido cristalino)
- NaMnO_4 (líquido concentrado)

Ozônio

- O_3 (gás)
- Perozônio (ozônio com peróxido de hidrogênio)

Peróxidos / Reagentes Fenton

- H_2O_2 , Ca_2O_2 (líquido)
- Uso de agentes quelantes para reações lentas

Persulfato – sódio, potássio, sais de amônio

- Ânions persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) dissociados em água
- A força oxidativa aumenta muito com a adição de calor ou um sal ferroso (Fe^{2+})

Remediação In-Situ: Oxidação / Redução Química

✔ Vantagens

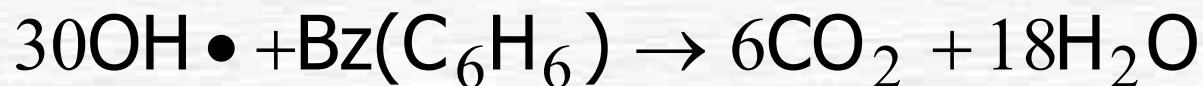
- Transformação potencial de contaminantes para formas não tóxicas
- Aplicações de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ podem aumentar a quantidade de oxigênio dissolvido; combinado com biorremediação
- Tratamentos mais rápidos quando comparados com as tecnologias “flushing”
- Aumenta a temperatura, mas pode ser controlada

Remediação In-Situ: Oxidação / Redução Química

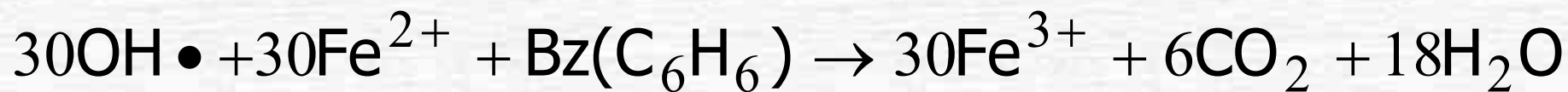
Desvantagens

- Alto custo se múltiplas injeções forem necessárias
- Conteúdo de carbono orgânico no solo aumenta a demanda de oxidante (custo)
- Fenton – risco de explosão
- Resíduos da reação podem degradar a qualidade da água (ex. íons sulfato, óxido de manganês)
- Limitado pela permeabilidade

Reações de Oxidação (Fenton)



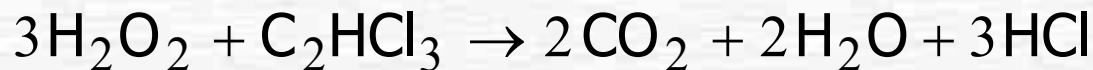
(exotérmica)



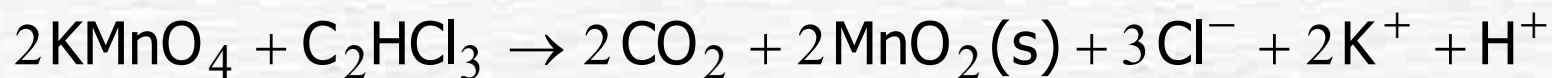
(exotérmica)

Oxidantes: Exemplos de Reação

Reação de Fenton com TCE



Reação de Permanganato com TCE



Persulfato



Me: metal, R: composto orgânico

Oxidação Química in-Situ para Controle de Fonte - Resumo

- Amplamente utilizado – relatos de sucesso nas aplicações
- Fator limitante: mistura no subsolo – se alcançar os contaminantes, a tecnologia teve êxito
- Desempenho
 - Relatos de eficácia maiores que 50% - cerca de 99%
 - Rápido em relação a outras tecnologias
 - Custo: \$390 a \$800/m³ de água subterrânea tratada
- Ensaio piloto: essencial (necessidade de dosagem do composto químico)

Alternativas de Remediação para Áreas de Pluma - Bombeamento e Tratamento

☞ Bombeamento da água subterrânea (bombas acopladas aos poços) e o seu tratamento na superfície (“air stripping”, carbono granulado ativado, biorremediação, processo de oxidação avançada)

☞ Eficácia do sistema de bombeamento

● NRC, 1994

- Encerramento atingido em somente 8 de 77 locais de bombeamento e tratamento
- Altamente improvável que objetivos de descontaminação sejam atingidos em 34 dos 77 locais

● USEPA, TIO, 1999

- Somente 2 dos 28 locais atingiram o objetivo de restauração do aquífero
- 21 dos 28 locais atingiram o objetivo de contenção da pluma

Remediação In-Situ: Biorremediação

- Estimula e cria um ambiente favorável para o crescimento de microrganismos, usando contaminantes como alimento e fonte de energia
- Necessita de mecanismos para estimular e manter a atividade da população microbiana: fonte de carbono, doador e aceptor de elétrons, nutrientes apropriados, temperatura e pH adequados

Opções de Biodegradação In-Situ

Cometabolismo

- metabolismo simultâneo de dois compostos, em que a degradação do segundo composto (substrato secundário) depende da presença do primeiro substrato (substrato primário). Por exemplo, no processo de degradação do metano, algumas bactérias podem degradar solventes clorados perigosos, que do contrário eles não seriam capazes de atacá-los

Opções de Biodegradação In-Situ

“Bioenhancement”

- Injeção de doadores/aceptores de elétrons e nutrientes para acelerar a taxa de biodegradação
- Muitas opções disponíveis (melaço, óleo comestível)
- Sucesso demonstrado para solventes clorados, perclorato, imobilização de cromo hexavalente

Opções de Biodegradação In-Situ

“Bioaugmentation”

- Injeção de uma cultura de microrganismos no subsolo para aumentar a biorremediação de contaminantes orgânicos. Microrganismos são selecionados pela sua capacidade de degradar os compostos orgânicos presentes no local de remediação. Pode ser introduzido sob condições normais ou injetada sob pressão
- Normalmente culturas mistas com agentes “bioenhancement” (doadores/aceptores de elétrons e nutrientes)
- Experiências de campo de sucesso para solventes clorados e MTBE

Atenuação Natural Monitorada

- Atenuação inclui todos os processos físicos, químicos e biológicos (diluição, adsorção, difusão, transformações)
- Alguns solventes clorados degradam abioticamente
- Dehalogenação redutiva é o principal mecanismo de perda natural para solventes clorados
- Questões chaves: Quando isso ocorre? A que taxa? É sustentável? O processo caminhará para ion Cl^- e CO_2 ?

Requisitos para Verificar a Atenuação Natural Monitorada

Linhas de evidências sugeridas

- Confirmação estatística do decaimento ou estabilização da pluma
- Dados geoquímicos para confirmar a degradação – estimativas das taxas

Entraves para a Atenuação Natural Monitorada

- Barato, mas demorado
- Desconfiança da população
- Oportunidades limitadas para o tratamento de locais contaminados com compostos clorados (estudo: ~30% desses locais apresentaram biodegradação intrínseca)

Fitorremediação

- ✔ Utiliza plantas para remover, transferir, estabilizar ou destruir contaminantes no solo, sedimento e águas subterrâneas
- ✔ Mecanismo:
 - Biodegradação na rizosfera: dá-se no solo ou águas subterrâneas, nas proximidades das raízes da planta
 - Fitoextração ou fitoacumulação: acúmulo dos contaminantes na planta
 - Fitodegradação: contaminantes metabolizados nos tecidos da planta
 - Fitoestabilização: produção de compostos químicos pela planta que imobiliza os contaminantes na interface raiz/solo

Fitorremediação

Restrição

- Superficial, contaminação baixa a moderada, principalmente em zona vadosa
- Atinge somente águas subterrâneas superficiais
- Duração do tratamento
- Sazonal, dependente do clima

Exemplo

- Álamo Híbrido

Tecnologias de Barreiras Reativas

- Barreira Reativa Permeável: parede de tratamento passivo que é instalado de modo que o fluxo da pluma atravessa a parede.
- É constituído de material que degrada ou imobiliza o contaminante, e que permite a passagem de água

Materiais de Barreiras Reativas

Material de Tratamento	Contaminantes Alvo	Status da Tecnologia
Ferro de valência zero	Carbonohalogenados, metais reduzíveis	Em prática
Metais reduzidos	Carbonohalogenados, metais reduzíveis	Demonstração
Metais acoplados	Carbonohalogenados	Demonstração
Calcário	Metais, água ácida	Em prática
Agentes de sorção	Metais, orgânicos	Demonstração, em prática
Agentes Redutores	Metais reduzíveis, orgânicos	Demonstração, em prática
Aceptores de elétrons biológicos	Hidrocarbonetos de petróleo	Demonstração, em prática

Materiais de Barreiras Reativas

✓ Vantagens

- Efetivo para um grande número de compostos organoclorados
- Nenhum produto da degradação é persistente ou tóxico
- Nenhum material residual tóxico para disposição
- Contaminantes são destruídos
- Nenhuma fonte de energia externa
- Reagentes não são caros e são facilmente disponíveis
- Baixo custo de operação

Alternativas de Tratamento de Água Ex-Situ

“Air Stripping”

- Torre empacotada
- Bubble strippers
- Aspiração
- Torres spray

Oxidação avançada

- UV / peróxido de hidrogênio
- UV / ozônio
- H₂O₂ / ozônio
- UV / TiO₂

Adsorção / Troca Iônica

- Carvão granulado ativado
- Resinas sintéticas

Sistemas biológicos

(ex. lodo ativado, reatores de leito fluidizado, biofiltros)

“Air Stripping”

- É um processo físico de transferência de massa (contaminantes presentes na água são transferidos para a fase gasosa)
- A água subterrânea contaminada é bombeada e pulverizada no topo de uma coluna recheada, simultaneamente, ar é soprado na base da coluna.
- À medida que o ar passa pela coluna, provoca a evaporação dos contaminantes

“Air Stripping”: Parâmetros de Projeto e Operação

Direcionador do Projeto	<ul style="list-style-type: none">Concentração de entradaEficiência de remoçãoPropriedades química
Parâmetros de Projeto	<ul style="list-style-type: none">Tipo e tamanho do empacotamentoAltura da torreDiâmetro da torre
Parâmetros de Projeto e Operacionais	<ul style="list-style-type: none">Vazão e temperatura de entradaRazão ar/águaTaxa de carregamento de líquidoTaxa de carregamento de arQueda de pressão

Novos Desafios da Contaminação de Águas Subterrâneas: Cromo

- Fonte: minerais naturais, efluentes industriais, águas de resfriamento
- Classificação: possibilidade de causar câncer, por ingestão
- Opções de tratamento: troca iônica, reatores biológicos de leito fluidizado, redução/precipitação

Novos Desafios da Contaminação de Águas Subterrâneas: Arsênio

- ☛ Fonte: minerais naturais, efluentes industriais
- ☛ Classificação: possibilidade de causar câncer, câncer de pele
- ☛ Opções de tratamento: coagulação/sedimentação, troca iônica, adsorção em alumínio ativado

Novos Desafios da Contaminação de Águas Subterrâneas: Perclorato

- Fonte: explosivos, flares e fertilizantes a base de nitrato
- Classificação: distúrbio na tireóide
- Opções de tratamento: várias opções de troca iônica (resinas aniônicas), biodegradação anaeróbica em reator de leito fluidizado com alimentação de acetato ou etanol

Novos Desafios da Contaminação de Águas Subterrâneas: NDMA (N-nitrosodimetilamina, $C_2H_6N_2O$)

- Fonte: efluentes industriais, reações abióticas durante a cloração da água
- Classificação: provável carcinogênico humano
- Opções de tratamento: radiação UV (26kWh/10m³)

Páginas na Internet sobre Remediação de Solo e Águas Subterrâneas

- www.itrcweb.org (Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group, ITRC)
- www.serdp.org (Strategic Environmental Research and Development Program, SERDP)
- www.frtr.gov (Federal Remediation Technology Roundtable, FRTR)
- www.gwrtac.org (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, GWRTAC)

Contato

Rosana Kazuko Tomita

tel: 3030 7051

e-mail: rosanat@cetesb.sp.gov.br