

XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

SUSTENTABILIDADE AMBIENTAL DE MÉTODOS DE REMEDIAÇÃO PARA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.

Elizabeth Fátima de Souza¹; Sueli do Carmo Bettine²; Natália Betelli Pompermayer³

& Matheus Henrique da Silva Bergamo⁴

RESUMO – Entre 2002 e 2012, o número de áreas contaminadas no estado de São Paulo apresentou um crescimento linear. Já foram identificadas 663 áreas contaminadas na porção paulista das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ). A maior parte das contaminações foi causada por postos de combustíveis, sendo detectada a presença de combustíveis líquidos, solventes aromáticos e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, com risco potencial elevado para contaminação das águas subterrâneas. Em metade das áreas contaminadas ainda não está implantado nenhum processo de remediação. Os métodos de remediação mais usados são bombeamento e tratamento, recuperação da fase livre e extração multifásica, que apenas retiram os contaminantes do local. Adsorção em carvão ativo, eletrocoagulação/eletroflotação e processos oxidativos avançados foram testados em escala de laboratório para remover ou degradar os contaminantes orgânicos identificados. A análise ambiental desses métodos indicou que apenas a adsorção em carvão ativado poderia ser realizada sem restrições, enquanto os processos oxidativos avançados necessitariam de monitoramento. Porém, a adsorção em carvão ativado requer uma etapa de tratamento posterior para a eliminação do contaminante. Portanto, embora capazes de eliminar ou reduzir a contaminação a níveis aceitáveis, os métodos de tratamento testados ainda não atendem o conceito de remediação sustentável.

Abstract – Between 2002 and 2012, the number of contaminated sites in the São Paulo state showed a linear growth. 663 contaminated areas have been identified in the São Paulo state region of the Piracicaba, Capivari and Jundiá (PCJ) rivers watershed. Most of the contamination was caused by gas stations, and the presence of liquid fuels, aromatic solvents and polycyclic aromatic

¹ PUC-Campinas, CEATEC, Programa de Pós-Graduação em Sistemas de Infraestrutura Urbana, Rodovia Dom Pedro I, km 136, Parque das Universidades, 13086-900 – Campinas – SP. e-mail: souzaef@puc-campinas.edu.br. ² PUC-Campinas, CEATEC, Programa de Pós-Graduação em Sistemas de Infraestrutura Urbana, Rodovia Dom Pedro I, km 136, Parque das Universidades, 13086-900 – Campinas – SP. e-mail: subettine@puc-campinas.edu.br. ³ PUC-Campinas, CEATEC, Faculdade de Engenharia Ambiental, Rodovia Dom Pedro I, km 136, Parque das Universidades, 13086-900 – Campinas – SP. e-mail: nati.pompermayer@gmail.com. ⁴ PUC-Campinas, CEATEC, Faculdade de Química, Rodovia Dom Pedro I, km 136, Parque das Universidades, 13086-900 – Campinas – SP. e-mail: matheush_bergamo@hotmail.com.

hydrocarbons with high potential risk for groundwater contamination was detected. In half of the contaminated areas is not yet deployed any remediation process. The most used remediation methods are pumping and treatment, recovery of free phase and multiphase extraction, which only remove contaminants from the site. Adsorption on activated carbon, electrocoagulation/electrocoagulation and advanced oxidation processes were tested on laboratory scale to remove or degrade organic contaminants identified. The environmental analysis of these methods indicated that only adsorption on activated carbon could be performed without restrictions, while electrocoagulation/electrocoagulation or advanced oxidation processes require monitoring. However, the activated carbon adsorption requires further treatment for contaminant removal. Therefore, though able to eliminate or reduce contamination to acceptable levels, the tested treatment methods do not yet meet the definition of sustainable remediation.

Palavras-Chave – processos de remediação, sustentabilidade ambiental.

INTRODUÇÃO

A existência de uma área urbana contaminada pode gerar danos à saúde da população, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo, danos ao patrimônio público e privado com a desvalorização das propriedades, além de danos ao ambiente. Poluentes de diversas fontes, como derramamentos de óleo e outros produtos químicos; arraste de pesticidas e fertilizantes ou de sítios industriais; gases e material particulado emitidos por veículos automotivos degradam o ambiente urbano diariamente, exigindo a proposição de métodos de remediação para o tratamento das áreas contaminadas (Gloedem; Soares, 2012, Stasinakis, 2008).

Tecnologias químicas, físicas e biológicas convencionais podem ser usadas em conjunto para reduzir a um nível seguro a contaminação de ambientes urbanos. Para um tratamento bem sucedido, a seleção adequada, o projeto e o ajuste de operação da tecnologia de recuperação devem ser realizados com base nas propriedades dos contaminantes e do meio contaminado, bem como no próprio desempenho do sistema (Mehndiratta et al., 2013).

Mas, as técnicas convencionais de remediação apresentam impactos ambientais, como alto consumo de recursos, emissões ambientais decorrentes do próprio processo de tratamento ou transferência de contaminação de um meio para outro, além de baixa eficiência. Conseqüentemente, existe a necessidade de uma nova abordagem para remediação, principalmente em ambientes urbanos (Taghizadeh et al., 2013).

O conceito de remediação sustentável implica em eliminar a contaminação tecnicamente a um custo razoável, sem interromper o modo de vida ou o conforto de pessoas nas proximidades do local em que o projeto de recuperação está ocorrendo. Além disso, o consumo de recursos da técnica de

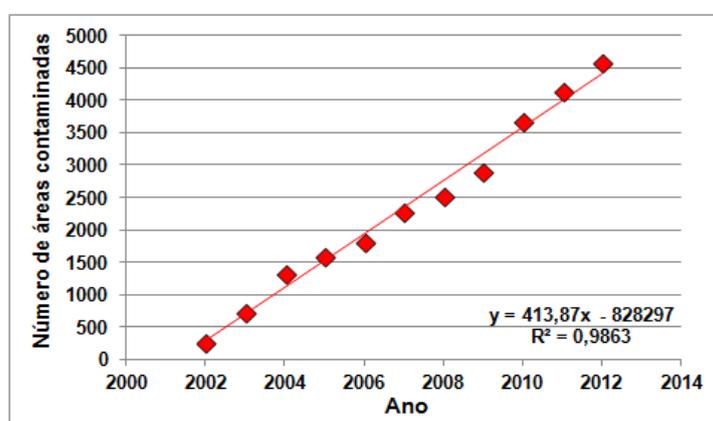
recuperação empregada deve ser comparativamente mais baixo do que o das demais alternativas. A remediação sustentável corresponde à solução de um problema de contaminação que considera simultaneamente os impactos técnicos, ambientais, econômicos e socioculturais de remoção, redução ou neutralização de contaminantes, em todas as fases do processo, a fim de maximizar o benefício líquido da limpeza. É diferente da chamada remediação verde, que considera apenas as questões ecológicas da remediação, pois um sistema de remediação pode ser ecologicamente correto, mas economicamente e socioculturalmente insustentável. A neutralização de poluentes, minimizando o uso de recursos e com a menor interferência possível no bem-estar humano e no ecossistema estão entre os principais objetivos da remediação sustentável. A remediação sustentável alivia espécies, habitats e ecossistemas de tensões induzidas por contaminantes e processos de remediação perturbadores (Dunmade, 2013, Bardos et al., 2011).

Os desafios em relação à propagação do conceito de remediação sustentável e sobre o papel da remediação sustentável na preservação da biodiversidade urbana incluem o desenvolvimento de novas técnicas de remediação que sejam efetivamente sustentáveis, a avaliação do perfil de sustentabilidade das tecnologias de remediação atuais e emergentes e o desenvolvimento de métricas para avaliar a sustentabilidade das alterações progressivas nas práticas de remediação (Dunmade, 2013, Bardos et al., 2011).

A contaminação ambiental no estado de São Paulo

Em maio de 2002, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), ligada à Secretaria do Meio Ambiente do governo paulista, divulgou pela primeira vez a lista das 255 áreas contaminadas no estado de São Paulo. Após a última atualização, de dezembro de 2012, o Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo totalizou 4.572 registros, com um crescimento quase linear do número de áreas contaminadas ao longo do período (Figura 1).

Figura 1 – Evolução temporal do número de áreas contaminadas no estado de São Paulo.



Fonte: elaborada pelos autores, com base na referência CETESB (2012).

Os principais grupos de contaminantes identificados nas 4.572 áreas contaminadas identificadas pela CETESB (2012) no estado de São Paulo incluem solventes aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX), combustíveis líquidos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), metais e solventes halogenados. Ainda segundo a CETESB (2012), medidas de intervenção e/ou remediação, de controle institucional ou de controle de engenharia estão implantadas ou em implantação em 42 % das áreas contaminadas.

Um dos métodos convencionais mais aplicados à descontaminação de solos e águas subterrâneas, inclusive no Estado de São Paulo é o de bombeamento e tratamento. Também são muito usadas a recuperação e a extração de fase livre. Esses métodos envolvem a extração de água subterrânea e/ou contaminantes e o tratamento acima do solo (*ex situ*), por processos como *air stripping*, adsorção em carvão ativo, reatores biológicos ou precipitação química. Infelizmente, a maioria desses métodos produz resíduos altamente contaminados que precisam ser eliminados, resultando tempos de recuperação elevados. Contaminantes que formam fases não aquosas líquidas densas (DNAPLs) podem migrar para o fundo do lençol freático, sendo muito difícil remediar aquíferos com esse procedimento (Mehndiratta et al., 2013).

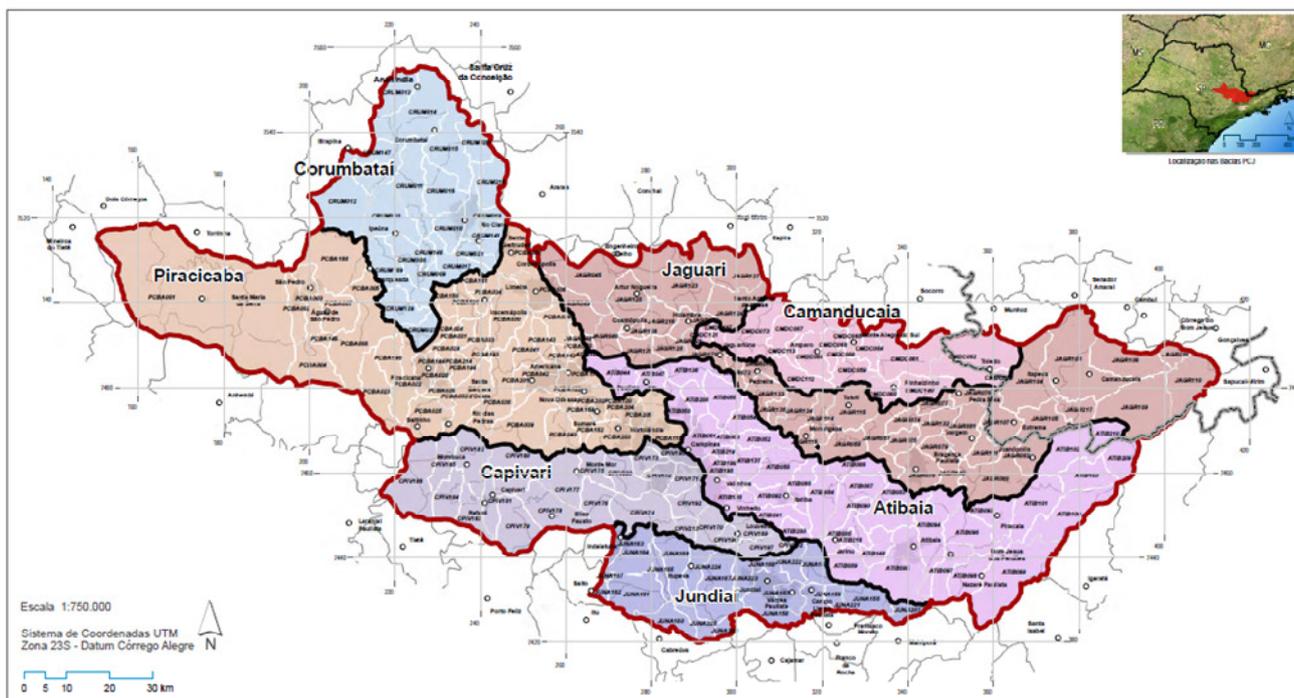
Outro tipo comum de remediação *in situ* para a descontaminação de águas subterrâneas são as barreiras permeáveis reativas (PRB), zonas de tratamento permanentes, semipermanentes ou substituíveis, constituídas por materiais que degradam ou imobilizam contaminantes à medida que as águas subterrâneas contaminadas (pluma de contaminantes) passam através da mesma. Uma desvantagem das PRBs é que elas só atuam na remediação das plumas contaminadas que as atravessam, não atuando de forma eficiente sobre DNAPLs ou águas subterrâneas contaminadas que estão além da posição da barreira no aquífero. Além disso, podem produzir subprodutos indesejáveis durante a remediação *in situ* (Brinkhoff, 2011).

Outros métodos convencionais de tratamento incluem lavagem do solo, dessorção térmica, disposição em aterros, isolamento, vitrificação e biorremediação (Mehndiratta et al., 2013).

As bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ)

As bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ) possuem uma área de 15.303,67 km², sendo 92,6 % no Estado de São Paulo e 7,4 % no Estado de Minas Gerais. Situam-se entre os meridianos 46° e 49° O e latitudes 22° e 23,5° S, apresentando extensão aproximada de 300 km no sentido Leste-Oeste e 100 km no sentido Norte-Sul, como mostra a Figura 2, apresentada na próxima página.

Figura 2 – Áreas de contribuição para o modelo das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí (PCJ).



Fonte: adaptada pelos autores da referência PCJ, 2013.

No Estado de São Paulo, as Bacias PCJ, todas afluentes do Rio Tietê, estendem-se por 14.137,79 km², sendo 11.402,84 km² na Bacia do rio Piracicaba, 1.620,92 km² na Bacia do rio Capivari e 1.114,03 km² na Bacia do rio Jundiáí. No Estado de Minas Gerais, a área pertencente às Bacias PCJ corresponde principalmente a uma parcela da Bacia do rio Jaguari, com um total de 1125,90 km². A porção paulista das Bacias PCJ corresponde a Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos UGRHI-5 e faz divisa ao norte com a UGRHI-9 (Mogi-Guaçu), a leste com Minas Gerais, a sudeste com a UGRHI-2 (Paraíba do Sul), ao sul com a UGRHI-6 (Alto Tietê), a oeste/sudoeste com a UGRHI-10 (Sorocaba - Médio Tietê) e a noroeste com a UGRHI-13 (Tietê - Jacareí) (CETESB, 2012).

Em termos hidrográficos, há sete unidades (sub-bacias) principais, sendo cinco pertencentes ao Piracicaba (Piracicaba, Corumbataí, Jaguari, Camanducaia e Atibaia), além do Capivari e Jundiáí (CETESB, 2012). A relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas do Estado de São Paulo por UGRHI da CETESB (2012) mostra que especificamente na porção paulista das Bacias PCJ (UGRHI-5) estão identificadas 663 áreas contaminadas.

METODOLOGIA

Classificação dos principais contaminantes identificados pela CETESB na porção paulista das Bacias PCJ (UGRHI-5) e identificação de métodos aplicáveis à remediação de um contaminante modelo

O relatório da CETESB foi analisado em relação aos contaminantes já identificados nas 663 áreas contaminadas, classificando-se os mesmos quanto ao tipo de composto químico (orgânicos ou inorgânicos) e o potencial de risco à saúde humana e ao ambiente, através dos valores de dose letal por ingestão (DL_{50}) de cada substância e à inclusão ou não na lista de poluentes orgânicos persistentes (*Persistent Organic Pollutants* - POPs) de acordo com a convenção de Estocolmo. Com base nesses resultados, foi identificado um contaminante modelo, para a realização dos testes de tecnologias de tratamento.

Métodos de tratamento testados

Adsorção em carvão ativo: em 125 mL de solução do corante Rodamina B foram adicionados em frascos com 250 mL com aproximadamente 0,1 g de carvão ativado. A solução foi agitada manualmente durante 10 minutos e mantida em repouso por sete dias, quando foram retiradas as amostras dos sobrenadantes (Nguyen et al., 2013).

Eletrofloculação/coagulação: volumes iguais de aproximadamente 100 mL de solução do corante Rodamina B e solução de 1 g/L de sulfato de sódio (Na_2SO_4) foram misturados em um béquer e o pH foi ajustado com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Dois cliques de papel foram utilizados como eletrodos e fonte de íons ferro, sendo conectados a uma fonte de corrente contínua com 7,0 a 8,8 V de potencial em tempos entre 40 e 240 minutos, com o sistema sob agitação magnética. Uma amostra do meio reacional foi retirada ao final de cada teste (Zaroual et al., 2006).

Processos Oxidativos avançados (POAs) – fotocatalise heterogênea: 120 mg do fotocatalisador escolhido (Fe_3O_4) foram dispersos em 120 mL de uma solução aquosa do corante orgânico usado como composto modelo, Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), com uma concentração inicial de 10^{-5} a 10^{-2} M. A dispersão foi mantida sob agitação magnética, no escuro, por 60 minutos para o estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção entre catalisador e corante. Os testes foram realizados durante 120 minutos com irradiação de uma lâmpada de luz negra eletrônica com 26 W de potência e durante a reação as amostras do meio reacional foram coletadas a cada 10 minutos (Prieto-Rodriguez et al., 2012).

Processos Oxidativos avançados (POAs) – processo Fenton: soluções estoque com concentrações da ordem de 10^{-4} M do corante Rodamina B, de $3,5 \times 10^{-4}$ M de sulfato de ferro ($FeSO_4$) e de 1×10^{-2} M de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram previamente preparadas com água deionizada. O pH inicial da mistura 70 mL da solução de corante com 70 mL da solução de sulfato

de ferro foi ajustado em 3,5 com a adição de soluções com 1,0 M de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou de hidróxido de sódio (NaOH). A reação foi iniciada com a adição de 70 mL da solução de H₂O₂ no frasco de reação, que foi homogeneizado em agitador magnético (Martins et al., 2011).

Determinação da quantidade residual do contaminante modelo: amostras foram retiradas dos frascos a cada 10 minutos usando uma seringa e foram filtradas utilizando filtros ($\varnothing \sim 0,45$ um), para a medida do espectro ultravioleta/visível da dispersão (HP 8351), registrando-se os valores de absorbância nos máximos de absorção do corante usado. Os teores inicial e final do contaminante modelo, no meio aquoso após os tratamentos foram obtidos a partir do espectro ultravioleta/visível das soluções (HP 8351), utilizando-se uma curva de calibração para a determinação da concentração pelos valores de absorbância nos máximos de absorção do corante.

Avaliação do impacto ambiental de processos de remediação

A eficiência ou percentagem de remoção do contaminante (E_R) de cada processo de tratamento testado foi calculada por comparação do valor da concentração do contaminante da fase aquosa antes e depois do tratamento testado, de acordo com a Equação 1.

$$E_R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde, C_0 é o valor da concentração inicial da solução do contaminante na concentração desejada e C_t é o valor da concentração da solução do contaminante após um tempo (t) de tratamento expresso em minutos.

Os indicadores ambientais incluem o uso de energia, uma vez que este mede indiretamente o uso dos demais recursos e o desempenho de uma tecnologia de remoção de contaminantes (Muga e Mihelcic, 2008). Assim, a avaliação do consumo de energia elétrica no tratamento testado, um dos componentes mais importantes dos custos de operação de um eventual processo de descontaminação envolvendo fotocatalise, será realizada de acordo com o procedimento proposto por Daneshvar et al. (2005). Foi utilizado o consumo de energia elétrica por ordem (EEO), definido como o número de kWatt.h de energia elétrica para reduzir em uma ordem de magnitude a concentração do poluente em uma unidade de volume de água contaminada. Para um reator do tipo batelada, a E_{EO} (kWh/m³/ordem) pode ser calculada a partir da Equação 2.

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log\left(\frac{C_0}{C}\right)} \quad (2)$$

onde, P é a potência de entrada do sistema (kW), t é o tempo de irradiação (min), V é o volume de água no reator (L) e C₀ e C são as concentrações inicial e final do poluente, respectivamente.

As análises de impacto ambiental foram realizadas a partir da adaptação do *software* GMP-RAM[®] v.1.1, desenvolvido pela EMBRAPA para a Avaliação de Risco de Plantas Geneticamente Modificadas (GMP). O *software* GMP-RAM[®] v.1.1 pode ser adaptado facilmente para avaliar impactos ambientais em outras situações, como mostrou Bueno (2009), que o utilizou para a análise de impactos ambientais de nanopartículas.

Nas análises de impacto ambiental dos métodos de remediação de contaminações, a partir da avaliação da Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) de cada substância, foram atribuídos escores de acordo com a periculosidade dos produtos químico utilizados (Tabela 1). Esses escores foram usados na planilha do *software* GMP-RAM[®] v.1.1 para a classificação do risco de contaminação no meio ambiente (solo, ar, água, fauna e flora) durante o uso de cada um dos métodos de tratamento testados, o que gerou uma matriz de Avaliação de Risco.

Tabela 1 – Valores atribuídos aos fatores de moderação que compõem o Índice de Risco e o Índice de Significância do *software* GMP-RAM[®] v.1.1.

Fatores de moderação		Níveis	Valores
Índice de risco	Danos e exposição	Baixo	1
		Médio	2
		Alto	4
	Precedente	Não	1
Sim		2	
Índice de significância	Extensão	Local	1
		Regional	2
		No exterior	4
	Reversibilidade	Reversível naturalmente	1
		Reversível com simples gestão	2
		Reversível com complexa gestão	4
		Irreversível	8

Fonte: adaptado de Bueno 2009.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise das contaminações identificadas na porção paulista das Bacias PCJ (UGRHI-5)

Das 663 áreas contaminadas na porção paulista das Bacias PCJ (UGRHI-5), as 25% primeiras da lista foram usadas para a análise exploratória do tipo de composto químico (orgânico ou inorgânico); do potencial de risco à saúde humana e ao ambiente e da inclusão ou não na lista de

poluentes orgânicos persistentes (*Persistent Organic Pollutants* - POPs), conforme a convenção de Estocolmo.

As áreas contaminadas identificadas pela CETESB (2012) na porção paulista das Bacias PCJ (UGRHI-5) selecionadas para esse estudo estão distribuídas em 39 cidades da UGRHI-5 (Tabela 2).

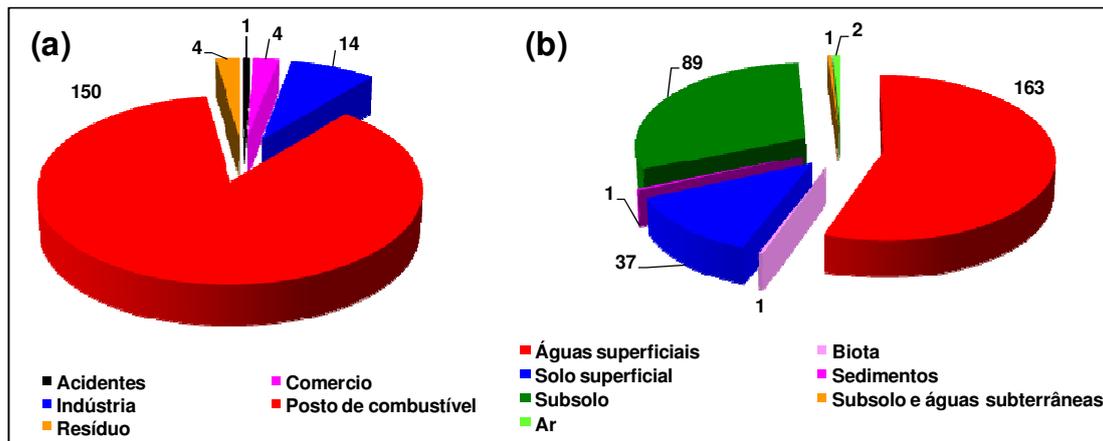
Tabela 2 – Distribuição das áreas contaminadas nas cidades da porção paulista das Bacias PCJ (UGRHI-5).

Cidades	Número de áreas contaminadas
Campinas	34
Jundiaí	16
Paulínia	15
Piracicaba	14
Limeira	11
Bragança Paulista	7
Atibaia e Santa Bárbara do Oeste	6
Americana e Rio Claro	5
Cosmópolis, Hortolândia e Itatiba	4
Águas de São Pedro, Campo Limpo Paulista e Vinhedo	3
Amparo, Jaguariúna, Louveira, Pedreira, Salto, Santo Antônio de Posse, Sumaré e Valinhos	2
Artur Nogueira, Cabreúva, Capivari, Elias Fausto, Guaiçara, Indaiatuba, Iracemópolis, Itupeva, Monte Mor, Nazaré Paulista, Piracaia, Rafard, São Pedro, Santa Gertrudes e Várzea Paulista	1

Fonte: elaborada pelos autores, com base na referência CETESB (2012).

A Figura 2, apresentada a seguir, mostra a distribuição por tipo de atividade que originou as contaminações e os meios impactados pelas contaminações. A Figura 2(a) mostra que as contaminações já detectadas são majoritariamente causadas por postos de combustíveis. Na Figura 2(b), chama a atenção o número de contaminações em águas superficiais e no subsolo. Ainda que o número de áreas em que já tenha sido detectada contaminação das águas subterrâneas seja pequeno em relação ao número total de contaminações analisadas, o risco potencial para contaminação das águas subterrâneas por contaminação do subsolo e das águas superficiais é elevado.

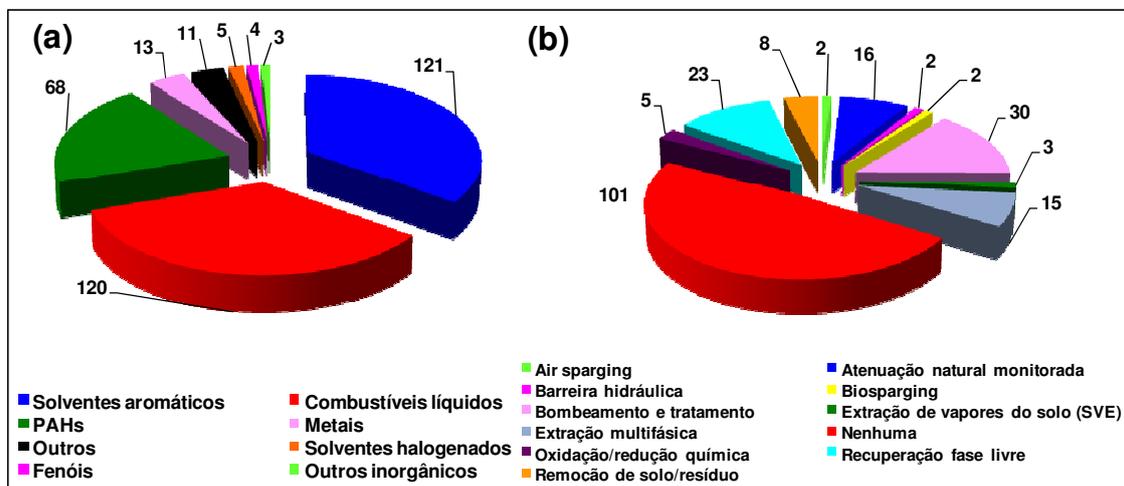
Figura 2 – Distribuição das áreas contaminadas identificadas pela CETESB (2012) na UGRHI-5: (a) por tipo de atividade no local contaminado e (b) por meio impactado.



Fonte: elaborada pelos autores, com base na referência CETESB (2012).

A Figura 3 mostra a distribuição dos tipos de contaminantes detectados e como estão sendo tratadas ou não nas áreas contaminadas identificadas pela CETESB (2012) na porção paulista das Bacias PCJ (UGRHI-5).

Figura 3 – Distribuição das áreas contaminadas identificadas pela CETESB (2012) na UGRHI-5: (a) por tipo de contaminante e (b) por processo de remediação implantado ou não.



Fonte: elaborada pelos autores, com base na referência CETESB (2012).

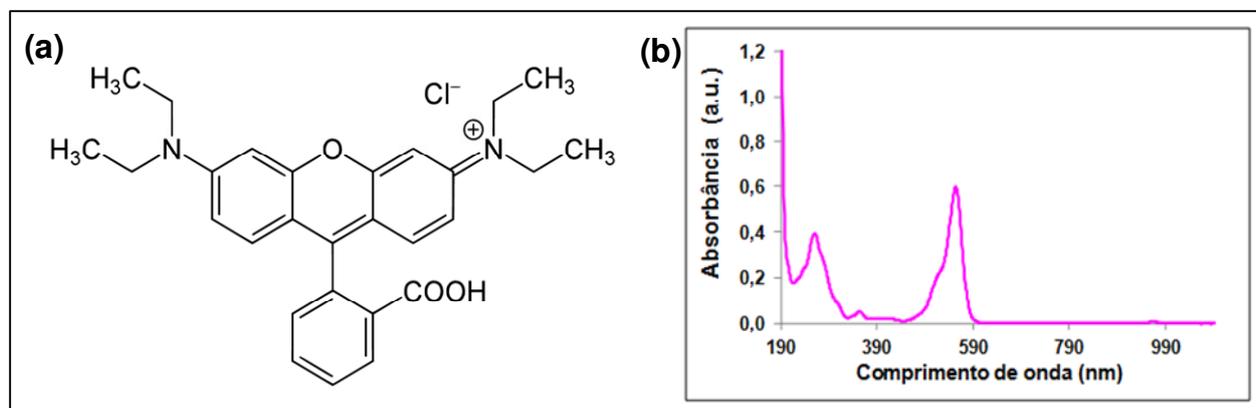
Os resultados da Figura 3(a) são decorrentes do fato de que a maior parte das contaminações já detectadas foi causada por postos de combustíveis. Isto é, na maior parte das áreas contaminadas foi detectada a presença de combustíveis líquidos e solventes aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos – BETX), bem como de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs). Na Figura 3(b), chama a atenção o fato de que em quase a metade do número de áreas em que a contaminação já foi detectada ainda não está implantado nenhum processo de remediação. Nas áreas em que a

remediação da contaminação está sendo realizada, o método de bombeamento e tratamento é o mais usado, seguido da recuperação da fase livre, da atenuação natural monitorada e da extração multifásica.

Da análise realizada acima, constata-se que os contaminantes existentes nas áreas contaminadas identificadas pela CETESB (2012) na porção paulista das Bacias PCJ (UGRHI-5) são principalmente compostos orgânicos do tipo hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e policíclicos aromáticos. Não foi indicada a ocorrência de poluentes orgânicos persistentes (POPs) em nenhuma das áreas analisadas. Além disso, na maioria dos casos, verifica-se que os contaminantes estão sendo removidos para tratamento posterior, uma vez que os métodos de tratamento mais usados são os de bombeamento e tratamento, de recuperação da fase livre e de extração multifásica.

Assim sendo, o corante orgânico Rodamina B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), que apresenta alta resistência à degradação natural, com redução de concentração de ~20% após 2 meses de exposição à luz solar (Bergamini, 2007), foi selecionado como o contaminante modelo para os testes dos métodos de remediação. A Figura 4 mostra a estrutura química do corante e o espectro UV/vis de uma solução aquosa de Rodamina B

Figura 4 – (a) Estrutura química e (b) espectro UV/vis de uma solução aquosa 2×10^{-5} M do corante Rodamina B.



O máximo de absorção foi detectado em 550 nm, para o corante orgânico Rodamina B e esse comprimento de onda foi usado para determinar, por espectrofotometria no UV/visível, a quantidade de corante no meio reacional durante os testes.

Testes de alternativas de tratamento para o contaminante modelo Rodamina B

Adsorção em carvão ativo: quando um sólido finamente dividido, como carvão ativo ou sílica-gel, é posto em contato com uma solução, a área da interface é muito grande e a adsorção provavelmente será bastante acentuada. Neste fenômeno estão envolvidas, além de forças de

natureza puramente física, como as forças de van der Waals e/ou forças de natureza química, como as de troca iônica e as de valências residuais (Shaw, 2003). A quantidade de soluto adsorvida por certa quantidade de adsorvente, a uma temperatura constante, aumenta com a concentração da solução (Adamson, 1982).

Na Tabela 3 observa-se que a eficiência desse tratamento também pode variar significativamente. Entretanto, com o ajuste da razão entre a quantidade de adsorvente e a quantidade de corante no meio aquoso, foi possível obter eficiências de tratamento de 99 a 100%. Já o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção fosse obtido foi de sete dias.

Tabela 3 – Concentrações iniciais e finais de Rodamina B nas soluções, massas de carvão ativo usado nos testes de adsorção e eficiências do tratamento, durante 7 dias em temperatura ambiente.

Teste	Carvão ativo (g)	Concentração da solução de Rodamina B		Rodamina removida (mol/L)	Eficiência do tratamento (%)
		Inicial (mol/L)	Final (mol/L)		
T(1)	0,0480	$1,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^{-4}$	40
T(2)	0,0532	$7,5 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$3,58 \times 10^{-4}$	65
T(3)	0,0575	$5,0 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,54 \times 10^{-4}$	51
T(4)	0,0563	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$2,48 \times 10^{-4}$	99
T(5)	0,0547	$1,0 \times 10^{-4}$	0,00	$1,0 \times 10^{-4}$	100
T(6)	0,0530	$7,5 \times 10^{-5}$	0,00	$7,5 \times 10^{-5}$	100
T(7)	0,0506	$5,0 \times 10^{-5}$	0,00	$5,0 \times 10^{-5}$	100

Eletofloculação/coagulação: a eletrocoagulação depende de um processo de eletrólise que ocorre com um ânodo de sacrifício, como, por exemplo, placas de ferro ou de alumínio. A reação é abastecida pelo metal, que neste trabalho foi usado um fio de aço carbono niquelado para a produção dos íons Fe^{3+} necessários para que ocorresse a coagulação do corante orgânico Rodamina B. A eletroflotação também depende de um processo eletroquímico no qual, microbolhas de oxigênio e de hidrogênio, por diferença de massa específica, tendem a arrastar toda matéria em suspensão do meio líquido para sua superfície (Adhoum al., 2004).

Na Tabela 4, apresentada a seguir, observa-se que a eficiência desse tratamento pode variar significativamente, porém com o uso de uma fonte de corrente contínua apropriada, foi possível obter eficiências de até 87% em um tempo de tratamento de apenas 70 minutos.

Tabela 4 – Resultados dos testes de eletrocoagulação/eletroflotação de uma solução aquosa com a concentração inicial de 5×10^{-5} M do corante orgânico Rodamina B.

Teste	Tempo (min)	Voltagem (V)	Corrente (mA)	Concentração da solução de Rodamina B		Rodamina removida (g)	Eficiência do tratamento (%)
				Inicial (u. a.)	Final (u. a.)		
T(1)	40	7,5	20	1,4493	1,4351	$5,86 \times 10^{-6}$	0,98
T(2)	240	8,86	18 – 26	0,2737	0,07584	$4,32 \times 10^{-4}$	72,28
T(3)	240	7,5	10	1,6062	0,9376	$2,48 \times 10^{-4}$	41,62
T(4)	70	7,0	18 - 26	1,0303	0,1321	$5,21 \times 10^{-4}$	87,18

Processos Oxidativos Avançados (POAs): a fotocatalise heterogênea e o processo Fenton são baseados na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), agente altamente oxidante ($E_0 = + 2,8$ V). Na fotocatalise heterogênea, a absorção de fótons com energia superior à energia de *band gap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas apresentam potencial suficientemente positivo para gerar radicais HO^\bullet , a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. O mecanismo de degradação do contaminante se dá também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados. No processo Fenton ocorre uma catálise homogênea, na qual os radicais hidroxila são gerados em solução com e sem irradiação ultravioleta (Nogueira et al., 1997).

Nos testes de degradação do corante modelo Rodamina B por fotólise (ausência de catalisador) ou por fotocatalise heterogênea na presença de partículas de óxido de zinco (ZnO), de dióxido de titânio (TiO_2) ou de óxido de ferro (Fe_3O_4) preparadas no laboratório por diferentes métodos, foram calculados a constante de velocidade da reação de degradação, o fator catalítico, o consumo de energia elétrica e a eficiência de remoção de cor do tratamento aplicado (Tabela 5).

Tabela 5 – Valores das constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem (k_{exp}) para a degradação do corante de uma solução aquosa com a concentração inicial de 5×10^{-5} M de Rodamina B na ausência e na presença de 1,0 mg/mL de partículas de ZnO, TiO_2 ou Fe_3O_4 , sob irradiação UV com 26 W de potência, na temperatura ambiente.

Teste	Tempo de teste (min)	$k_{\Psi_{\text{exp}}} (\text{s}^{-1})$	Fator catalítico ^a	EE ($\text{kWh/m}^3/\text{ordem}$)	Eficiência de remoção de cor (%)
Fotólise (média)	360	$0,00057 \pm 0,00023$	--	14.588	$14,2 \pm 7,8$
ZnO – M1	120	$0,00087 \pm 0,0029$	153	1.138	$56,6 \pm 22,9$
ZnO – M2	120	$0,00069 \pm 0,0028$	121	1.311	$42,7 \pm 21,3$
ZnO – M3	120	$0,00043 \pm 0,0026$	75	1.162	$49,0 \pm 8,0$

$$^a \text{Fator catalítico (FC)} = (k_{\Psi_{\text{exp}}} \text{ médio fotodegradação} / k_{\Psi_{\text{exp}}} \text{ médio fotólise}) \times 100$$

Tabela 5 – Valores das constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem (k_{exp}) para a degradação do corante de uma solução aquosa com a concentração inicial de 5×10^{-5} M de Rodamina B na ausência e na presença de 1,0 mg/mL de partículas de ZnO, TiO₂ ou Fe₃O₄, sob irradiação UV com 26 W de potência, na temperatura ambiente (continuação).

Teste	Tempo de teste (min)	$k_{\Psi_{\text{exp}}} (\text{s}^{-1})$	Fator catalítico ^a	EE (kWh/m ³ /ordem)	Eficiência de remoção de cor (%)
TiO ₂ – M1	120	0,00043 ± 0,0023	75	1.205	35,3 ± 16,4
TiO ₂ – M2	120	0,00068 ± 0,0023	119	3.485	42,6 ± 20,8
Fe ₃ O ₄ – M1	120	0,0008	140	2.462	33,32
Fe ₃ O ₄ – M2	110	0,0005	95	3.068	25,77

$$^a \text{Fator catalítico (FC)} = (k_{\Psi_{\text{exp}}} \text{ médio fotodegradação} / k_{\Psi_{\text{exp}}} \text{ médio fotólise}) \times 100$$

Na Tabela 5 observa-se que a eficiência do tratamento também varia, porém foi possível obter eficiências de até 56% em um tempo de tratamento de 120 minutos. A variação no desempenho fotocatalítico das partículas preparadas no laboratório foi grande, o que indica uma baixa reprodutibilidade das características dessas partículas.

Nos testes de degradação do corante modelo Rodamina B pelos processos Fenton e fotoFenton, foram calculados a quantidade de corante removida, a constante de velocidade da reação de degradação e a eficiência de remoção de cor do tratamento aplicado (Tabela 6).

Tabela 6 – Resultados dos testes dos processos Fenton e fotoFenton em uma solução aquosa com a concentração inicial de 5×10^{-5} M do corante orgânico Rodamina B.

Teste	Tempo (min)	Concentração da solução de Rodamina B		Rodamina removida (u. a.)	$k_{\Psi_{\text{exp}}} (\text{s}^{-1})$	Eficiência do tratamento (%)
		Inicial (u. a.)	Final (u. a.)			
Fenton	40	2,9303	2,7408	0,1895	0,0006	18,91
FotoFenton	240	2,8996	2,7460	0,1536	0,0007	17,89

A eficiência dos processos Fenton e fotoFenton, no caso da decomposição do corante modelo Rodamina B, foi da mesma ordem de grandeza daquela obtida na fotólise do corante ($14,2 \pm 7,8\%$).

Avaliação do impacto ambiental dos processos de remediação testados

Através da adaptação no *software* GMP-RAM[®] v.1.1., de acordo com Bueno (2009), foi possível avaliar as metodologias de remediação testadas em laboratório, de modo a identificar a que causaria menor impacto ambiental durante a sua aplicação, conforme mostram as Figuras 5 e 6.

Figura 5 – Avaliação de risco de contaminação no meio ambiente (solo, ar, água, fauna e flora), a partir de dados das FISPQ das substâncias utilizadas nos métodos de tratamento de contaminantes testados (eletrocoagulação/eletroflotação, adsorção em carvão ativado e processo Fenton), obtida com o *software* GMP-RAM[®] v.1.1 adaptado.

Riscos Potenciais	Critérios para Avaliação	Informação para Avaliação	Fatores de Moderação			Índice de Risco	Fatores de Moderação		Índice de Significância
			Dano	Exposição	Precedente		Extensão	Reversibilidade	
(p) Contaminação do meio ambiente por produtos químicos na eletroflotação/eletrocoagulação	Avaliação da FISPQ dos produtos químicos usados no tratamento de águas contaminadas	Produto químico de maior risco: ácido sulfúrico	2	2	1	4	1	4	4
(q) Contaminação do meio ambiente por produtos químicos na adsorção em carvão ativado	Avaliação da FISPQ dos produtos químicos usados no tratamento de águas contaminadas	Única carvão ativado	1	1	1	1	1	1	1
(r) Contaminação do meio ambiente por produtos químicos no processo Fenton	Avaliação da FISPQ dos produtos químicos usados no tratamento de águas contaminadas	Produto químico de maior risco: ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio	2	2	1	4	1	4	4

Figura 6 – Matriz de Avaliação de Risco resultante dos dados contidos na Figura 5, para a avaliação de risco de contaminação no meio ambiente (solo, ar, água, fauna e flora), a partir da FISPQ das substâncias utilizadas nos métodos de tratamento de contaminantes testados (adsorção em carvão ativado, eletrocoagulação/eletroflotação e processo Fenton), obtida com o *software* GMP-RAM[®] v.1.1 adaptado.

		ÍNDICE DE RISCO			
		1-3 MUITO BAIXO	4-7 BAIXO	8-15 MÉDIO	16-32 ALTO
ÍNDICE DE SIGNIFICÂNCIA	1-3 MUITO BAIXO	q Adsorção			
	4-7 BAIXO		pr Eletroflotação e processos oxidativos		
	8-15 MÉDIO				
	16-32 ALTO				

O tratamento com carvão ativado é capaz de remover toda a Rodamina B da fase aquosa e, em princípio, é mais aceitável por não apresentar dano direto ao meio ambiente, com os menores índices de risco e de significância. Porém, esse método requer a separação do carvão ativo do meio aquoso (filtração) e o tratamento ou disposição final da quantidade relativamente pequena frente aos volumes de líquido contaminado de adsorvente usado no processo. Uma alternativa que poderia ser estudada seria decomposição térmica do corante adsorvido, com a posterior reutilização do carvão ativo.

O método eletroquímico de eletrocoagulação/eletroflotação degrada o corante, mas utiliza ácido sulfúrico (H_2SO_4) para ajuste do pH, um produto químico considerado perigoso para o meio ambiente por se tratar de um composto químico corrosivo, que pode causar danos graves a fauna e flora quando em contato com as mesmas. Porém, trata-se de uma solução aquosa de H_2SO_4 em concentração relativamente baixa, o que torna o ácido mais fraco e pode causar um impacto menor em caso de acidentes ou derramamento do produto.

No caso dos processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea também requer uma etapa de separação das partículas do fotocatalisador, embora nesse caso não exista a necessidade de tratamento posterior para a eliminação do contaminante, uma vez que o mesmo é completamente degradado no processo. Já os processos Fenton e fotoFenton também utilizam uma solução aquosa de H_2SO_4 em concentração relativamente baixa.

Pode-se observar na Figuras 5 que os índices de risco e de significância do tratamento por absorção em carvão ativado são muito baixos, mas nessa análise não foi considerada a etapa de recuperação do adsorvente. Os mesmos índices são baixos para os tratamentos por eletrocoagulação/eletroflotação e por processos oxidativos avançados, de forma que ambos deveriam ser realizados com maior cautela. A Figura 6 mostra que a adsorção em carvão ativado poderia ser realizada sem restrições, enquanto os processos oxidativos avançados necessitariam de um monitoramento.

CONCLUSÕES

No período 2002 a 2012, o número de áreas contaminadas no estado de São Paulo apresentou um crescimento quase linear. Na porção paulista das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ), que corresponde à UGRHI-5, até o ano de 2012 haviam sido identificadas 663 áreas contaminadas. A maior parte das contaminações já detectadas foi causada por postos de combustíveis. Isto é, na maior parte das áreas contaminadas foi detectada a presença de combustíveis líquidos e solventes aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos – BETX), bem como de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), com risco potencial elevado para contaminação das águas subterrâneas por contaminação do subsolo e das águas superficiais. Chama a atenção o

fato de que em quase a metade do número de áreas em que a contaminação já foi detectada ainda não está implantado nenhum processo de remediação. Nas áreas em que a remediação está sendo realizada, na maioria dos casos, os contaminantes estão sendo removidos para tratamento posterior, uma vez que os métodos mais usados são os de bombeamento e tratamento, de recuperação da fase livre e de extração multifásica.

Métodos como a adsorção em carvão ativo, eletrocoagulação/eletroflotação e processos oxidativos avançados foram testados em escala de laboratório para remover ou degradar os contaminantes orgânicos identificados nas áreas contaminadas. A análise ambiental dos métodos de tratamento, realizada com o *software* GMP-RAM[®] v.1.1 adaptado indicou que apenas a adsorção em carvão ativado poderia ser realizada sem restrições, enquanto a eletrocoagulação/eletroflotação e os processos oxidativos avançados necessitariam de monitoramento. Porém, a adsorção em carvão ativado requer uma etapa de tratamento posterior para a eliminação do contaminante.

Portanto, embora capazes de eliminar ou reduzir a contaminação a níveis aceitáveis, os métodos de tratamento testados ainda não atendem o conceito de remediação sustentável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do PIBIC/CNPq, FAPIC/Reitoria e PUC – Campinas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W., 1982. **Physical Chemistry of Surfaces**. 4th ed. New York: John Wiley.

ADHOUM, N.; Monser, L.; Bellakhal, N.; Belgaied, J.-E., 2004. Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, vol.112, n.03, p.207–213.

AGÊNCIA DE ÁGUA PCJ, 2010. **Relatório Final. Plano das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá 2010 a 2020 – Mapa 02**, 2010. www.comitepcj.sp.gov.br/download/PB/PCJ_PB-2010-2020_Mapas-02.pdf.

ASSUMPCÃO, C. C.; Nicastro, D. L.; Figueira, F. A.; Criscuolo, C., 2011. Levantamento de dados agropecuários da Região Metropolitana de Campinas: principais produtos e sua importância para fundamentar o Atlas Ambiental Escolar. In: 5^o CONGRESSO INTERINSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (CIIC 2011), 5., 2011, Campinas. Anais ... Campinas: UNICAMP, p.1-8.

BARDOS, P.; Bone, B.; Boyle, R.; Ellis, D.; Evans, F.; Harries, N. D.; Smith, J. W. N., 2011. Applying Sustainable Development Principles to Contaminated Land Management Using the SuRF-

- UK Framework, Wiley Periodical Remediation, vol.spring2011, p.77–100.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/rem.20283/abstract>
- BERGAMINI, R. B. M., 2007. **Degradação de corantes têxteis ácidos reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO₂ como fotocatalisador**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 82p.
- BRINKHOFF, P., 2011. **Report No. 2011:14 - Multi-Criteria Analysis for Assessing Sustainability of Remedial Actions Applications in Contaminated Land Development - A Literature Review**. Department of Civil and Environmental Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden. 111p.
<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/150656.pdf>
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental, Departamento de Apoio Técnico, Departamento de Áreas Contaminadas, 2012. **Áreas Contaminadas e Reabilitadas do Estado de São Paulo por URGHI**.
www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2012/ugrhi.pdf
- CUNDY, A. B.; Bardos, R. P.; Church, A.; Puschenreiter, M.; Friesl-Hanl, W.; Müller, I.; Neu, S.; Mench, M.; Witters, N.; Vangronsveld, J., 2013. Developing principles of sustainability and stakeholder engagement for “gentle” remediation approaches: The European context. *Journal of Environmental Management*, vol.129, n.1, p.283–291.
www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479713005112
- DANESHVAR, N.; Aleboyeh, A.; Khataee, A. R., 2005. The evaluation of electrical energy per order (E_{Eo}) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. *Chemosphere*, vol.59, n.6, p.761–767.
www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504010604
- DUNMADE, I., 2013. The Role of Sustainable Remediation in the Preservation of Biodiversity: Areas of Opportunities., *Journal of Biodiversity Management & Forestry*, vol.2, n.1, p.1-2.
<http://www.scitechnol.com/2327-4417/2327-4417-2-104.php>
- FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS (SEADE). SECRETARIA DE PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO REGIONAL. Governo do Estado de São Paulo, 2013. **Perfil Regional. Região Metropolitana de Campinas**.
www.seade.gov.br/produtos/perfil_regional/index.php
- GLOEDEM, E., Soares, M. S. (Coords.), Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 2012. Texto explicativo – Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo. www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2012/texto-explicativo.pdf

INSTITUTO BRASILEIRO DE ESTATÍSTICA E GEOGRAFIA (IBGE), 2012. **Estimativa Populacional** **IBGE** **2012.**

www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2012/estimativa_dou.shtm

MARTINS, L. M.; Silva, C. E.; Moita Neto, J. M.; Lima, A. S.; Moreira, R. F. P. M., 2011. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. Engenharia Sanitária e Ambiental, vol.16, n.3, p.261-270. www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522011000300009&script=sci_arttext

MEHNDIRATTA, P.; Jain, A.; Srivastava, S.; Gupta, N., 2013. Environmental Pollution and Nanotechnology, Environment and Pollution, vol.2, n.2 p.49-58. www.ccsenet.org/journal/index.php/ep/article/view/21056/15863

MUGA, H. E.; Mihelcic, J. R., 2008. Sustainability of Wastewater Treatment Technologies. Journal of Environmental Management, vol.88, n.3, p.437-447. www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479707001028

NGUYEN, L. N.,

HAIA, F. I.; Kang, J.; Nghiem, L. D. Price, W. E.; Guo, W.; Ngo, H. H.; Tungd, K.-L., 2013. Comparison between sequential and simultaneous application of activated carbon with membrane bioreactor for trace organic contaminant removal. Bioresource Technology, vol.130, n.1, p.412-417. www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412018354

NOGUEIRA, R.F.P.; ALBERICI, R.M.; JARDIM, W.F. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. Ciência e Cultura, Campinas, v.49, n.1/2, p.14-24, 1997.

PRIETO-RODRIGUEZ, L. S. *et al.* **Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations.** *J. Hazard. Mater.*, **211–212** (2012) 131-137.

SHAW, R. D., 2003. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 4 ed. Oxford: Elsevier. 306 p.

SIGMA-ALDRICH. **Rhodamina B.** www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/79754

STASINAKIS, A. S., 2008. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review, Global NEST Journal, vol.10, n.3, p.376-385. www.ath.aegean.gr/gnest/Journal/Vol10_No3/376-385_598_Stasinakis_10-3.pdf

TAGHIZADEH, M.; Kebria, D. Y.; Darvishi, G.; Kootenaei, F. G., 2013. The Use of Nano Zero Valent Iron in Remediation of Contaminated Soil and Groundwater, International Journal of

Scientific Research in Environmental Sciences (IJSRES), vol.1, n.7, p.152-157.

www.ijsrpub.com/uploads/papers/IJSRES/IJSRES-July2013/IJSRES-13-24.pdf

ZAROUAL, Z.; Azzi, M.; Saib, N.; Chainet, E., 2006. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. Journal of Hazardous Materials, vol.131, n.1-3, p.73-78. www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405005558