

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão revisados os fatores técnicos e legais mais importantes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas.

Inicialmente será apresentado o cenário atual brasileiro, com enfoque nas listagens mais recentes de áreas contaminadas, bem como os aspectos legais envolvidos e as normas técnicas e instrumentos de gestão utilizados no processo gerencial.

Em seguida, serão abordados os aspectos físicos do meio subterrâneo, que impactam no processo de bombeamento das águas subterrâneas, e os fatores relacionados à hidráulica de poços de bombeamento.

Após, será introduzida a técnica de *pump and treat* e os objetivos de sua aplicação.

Por fim, serão apresentadas as técnicas processuais para tratamento dos efluentes dos sistemas de bombeamento, com enfoque nas técnicas de transformação, entre elas a oxidação química e a oxidação/redução biológica.

2.1. Áreas Contaminadas

Neste tópico será apresentado o cenário atual relativo ao Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC) no país, exibindo a evolução do número de casos registrados em alguns estados da federação. Além disso, serão abordados aspectos legais, com enfoque na legislação federal brasileira e nas estaduais de São Paulo e Rio de Janeiro. Serão apresentadas também as normas técnicas brasileiras que orientam a realização das etapas relativas ao GAC.

2.1.1. Cenário Atual

O avanço industrial desordenado e a adoção de práticas ambientalmente incorretas são os principais responsáveis pelo aumento dos casos de contaminação de solos e águas subterrâneas.

Uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que ali foram depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural (CETESB, 2007).

Atualmente, seguindo as determinações da Resolução CONAMA nº 420, que recomenda que os órgãos ambientais competentes deem publicidade às informações sobre áreas contaminadas identificadas e suas principais características, os órgãos ambientais estaduais passaram a publicar listas de suas áreas contaminadas, apresentando diversas informações, tais como, localização, ações já adotadas e tipo de contaminação.

A CETESB, pioneira neste aspecto, publica desde maio de 2002, o cadastro das áreas contaminadas no estado de São Paulo. A relação, que foi divulgada pela primeira vez apresentando apenas 255 áreas, conta em sua última publicação, de dezembro de 2013, com 4771 registros. A evolução deste levantamento é apresentada na Figura 2.1.

Evolução do número de áreas cadastradas

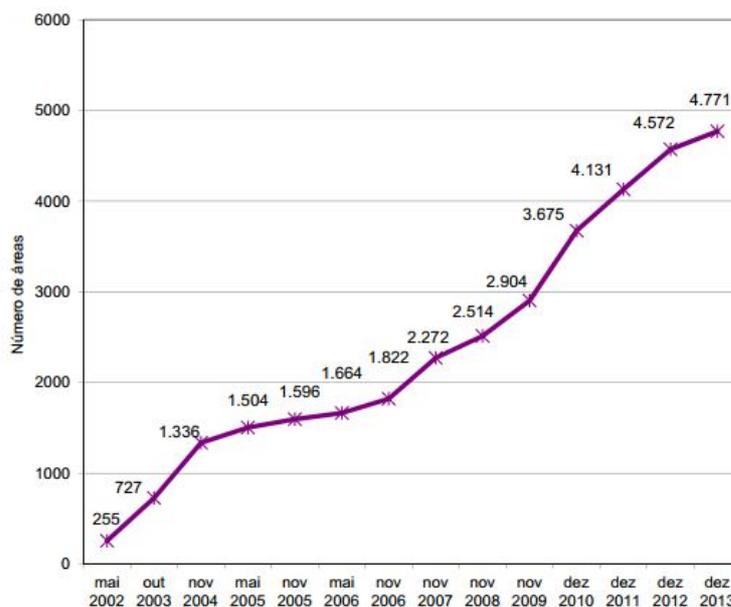


Figura 2.1: Áreas cadastradas em São Paulo (CETESB, 2013)

A Figura 2.2 apresenta a classificação das áreas constantes na lista de 2013. Do total de áreas, apenas 29% encontram-se reabilitadas ou em processo de monitoramento para reabilitação, evidenciando a necessidade de adoção de medidas de investigação e de remediação na maior parte do cadastro.

Distribuição das áreas cadastradas quanto a classificação dezembro 2013 (todas as atividades)

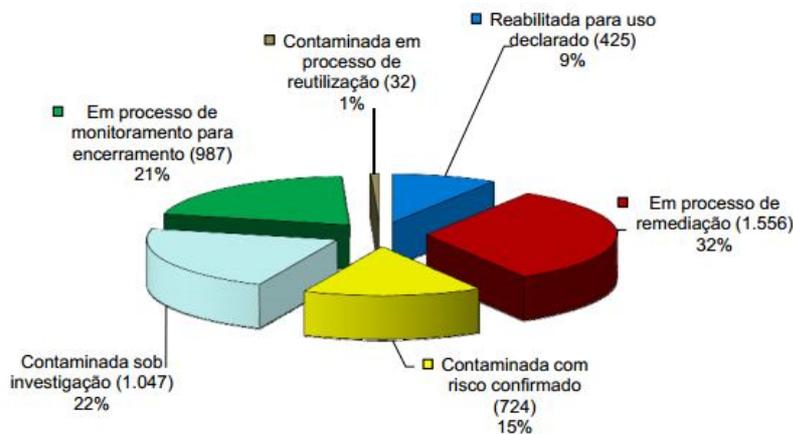


Figura 2.2: Distribuição das áreas cadastradas, até dezembro de 2013 (CETESB, 2013)

No Rio de Janeiro, a primeira listagem foi publicada pelo INEA em junho de 2012, contendo 160 áreas, das quais apenas 6 já se encontram recuperadas. A Figura 2.3 apresenta a distribuição das áreas contaminadas quanto ao tipo de uso do solo. Conforme é possível visualizar, mais da metade das áreas contaminadas cadastradas são ocupadas por postos de revenda de combustíveis.

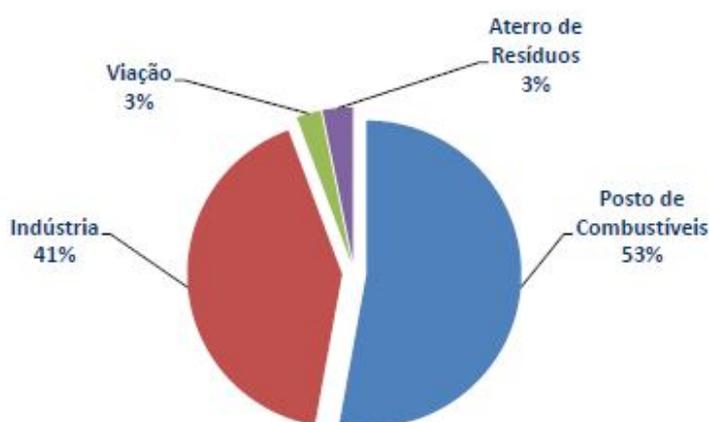


Figura 2.3: Distribuição das áreas contaminadas e reabilitadas por tipo de atividade (INEA, 2012)

Em relação à distribuição das áreas no Rio de Janeiro, de acordo com o tipo de ocupação do solo, a maior quantidade de áreas cadastradas por postos de combustíveis pode ser explicada tanto pelo fato de haver uma maior quantidade deste tipo de serviço no estado e também em função do processo de licenciamento ambiental. Conforme será apresentado no item 2.1.3 – Legislação Estadual – o licenciamento ambiental de postos de combustíveis no Rio de Janeiro foi iniciado em 2002, através da publicação da Diretriz DZ 1841, da FEEMA.

Em Minas Gerais, a FEAM publica o cadastro de áreas contaminadas desde 2007, quando apenas 56 áreas estavam listadas. Na relação mais recente, de 2013, estão listadas 554 áreas, sendo 357 sob gerenciamento da FEAM e 197 sob responsabilidade da Prefeitura de Belo Horizonte/Secretaria Municipal de Meio Ambiente. Estes dados são apresentados no Inventário de Áreas Contaminadas, publicado anualmente pela FEAM.

De uma forma geral, conforme é possível verificar nos cadastros destes três estados, os contaminantes mais comumente verificados são os hidrocarbonetos.

Como dito anteriormente, esta situação é sustentada principalmente pelos postos de abastecimento de combustíveis que, além de estarem distribuídos em maior quantidade, passaram pelo processo de licenciamento ambiental antes das indústrias.

Em relação às técnicas de remediação, os métodos mecânicos ainda são os mais utilizados. No estado de São Paulo, em dados de 2013, de 2596 áreas que passaram ou passam por processos remediativos, 913 adotaram a técnica de bombeamento e tratamento (*pump and treat*) e 870 utilizaram a técnica de extração multifásica. Através da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, que apresenta a evolução na utilização de algumas técnicas no estado de São Paulo, desde 2008, é possível perceber que, apesar de ter sofrido uma desaceleração, o número de áreas tratadas através de técnicas mecânicas ainda é muito superior ao número de áreas tratadas com técnicas emergentes, tais como a oxidação química *in-situ* e a biorremediação.

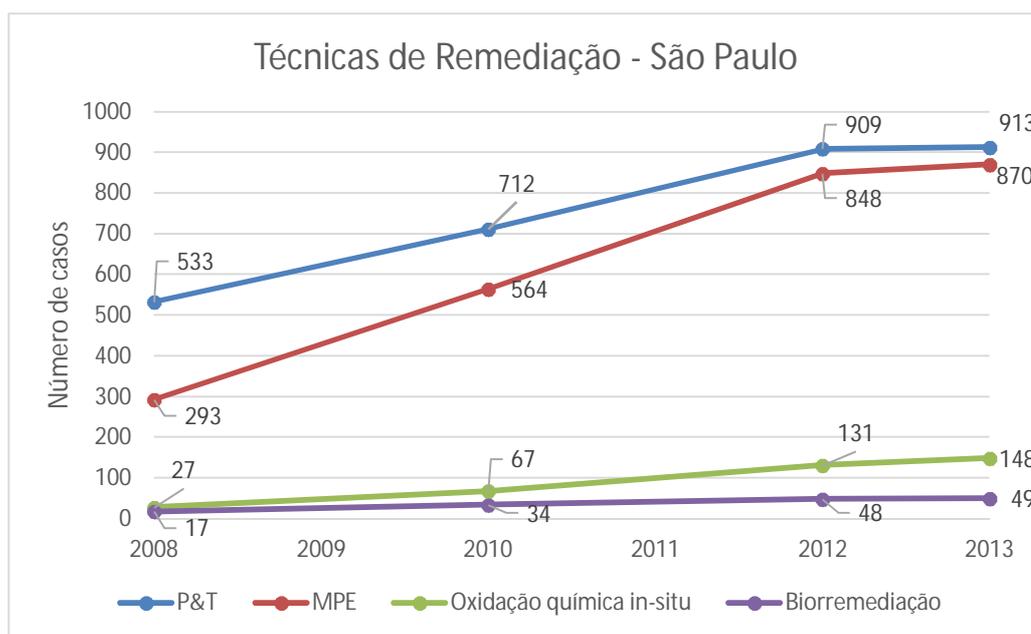


Figura 2.4: Técnicas de remediação no estado de São Paulo.
(Adaptado de CETESB, 2013)

Vale ressaltar que as técnicas de *pump and treat* (P&T) e de extração multifásica (MPE) geram, através do bombeamento da água subterrânea, efluentes líquidos contaminados, que necessitam de tratamento adequado antes de serem descartados na rede pública de águas pluviais ou esgoto. Tal situação

demonstra a importância de serem desenvolvidas técnicas eficientes, e com custo reduzido, para o processamento deste efluentes.

2.1.2. Legislação Federal

A legislação ambiental brasileira tem um dos seus pilares na publicação da Política Nacional de Meio Ambiente (PNMA), através da Lei Federal nº 6938, de 1981. O objetivo da PNMA é apresentado em seu artigo 2º:

A Política Nacional do Meio Ambiente tem por objetivo a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento sócio-econômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana, atendidos os seguintes princípios:

I - ação governamental na manutenção do equilíbrio ecológico, considerando o meio ambiente como um patrimônio público a ser necessariamente assegurado e protegido, tendo em vista o uso coletivo;

II - racionalização do uso do solo, do subsolo, da água e do ar;

III - planejamento e fiscalização do uso dos recursos ambientais;

IV - proteção dos ecossistemas, com a preservação de áreas representativas;

V - controle e zoneamento das atividades potencial ou efetivamente poluidoras;

VI - incentivos ao estudo e à pesquisa de tecnologias orientadas para o uso racional e a proteção dos recursos ambientais;

VII - acompanhamento do estado da qualidade ambiental;

VIII - recuperação de áreas degradadas;

IX - proteção de áreas ameaçadas de degradação;

X - educação ambiental a todos os níveis de ensino, inclusive a educação da comunidade, objetivando

capacitá-la para participação ativa na defesa do meio ambiente.

Além disso, vale destacar que a PNMA cita a obrigatoriedade da recuperação, por parte dos poluidores identificados, das áreas degradadas, dentro das quais podemos incluir as áreas contaminadas, conforme definido no artigo 3º, incisos II e III:

Art 3º - Para os fins previstos nesta Lei, entende-se por:

(...)

II - degradação da qualidade ambiental, a alteração adversa das características do meio ambiente;

III - poluição, a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos;

Além da PNMA, destaca-se também, no âmbito federal, a Lei nº 9065, de 1998, chamada de Lei de Crimes Ambientais, na qual a poluição do solo é considerada crime, no Artigo 54, e é instituída a pena para tal ação:

Capítulo V – (...) Seção III – Da Poluição e Outros Crimes Ambientais

Art. 54: Causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora:

(...)

§ 2: Se o crime:

I – tornar uma área, urbana ou rural, imprópria para a ocupação humana;

(...)

V – ocorrer por lançamento de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, ou detritos, óleos ou substâncias oleosas, e desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos;

Pena - reclusão, de um a cinco anos.

No entanto, apesar da existência de uma legislação ambiental extensa, o gerenciamento de áreas contaminadas foi regulamentado especificamente, no âmbito federal, apenas com a publicação da Resolução nº 420, pelo CONAMA, em 28 de dezembro de 2009. Esta resolução estabelece critérios e valores orientadores de qualidade do solo e da água subterrânea e incumbe aos órgãos ambientais competentes a criação de procedimentos para investigação e gestão das áreas contaminadas. Dentre os procedimentos, as seguintes etapas devem ser contempladas:

- Identificação: etapa em que serão identificadas áreas suspeitas de contaminação com base em avaliação preliminar, e, para aquelas em que houver indícios de contaminação, deve ser realizada uma investigação confirmatória. (CONAMA, 2009)
- Diagnóstico: etapa que inclui a investigação detalhada e avaliação de risco, (...), segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes, com objetivo de subsidiar a etapa de intervenção, após a investigação confirmatória que tenha identificado substâncias químicas em concentrações acima do valor de investigação. (CONAMA, 2009)
- Intervenção: etapa de execução de ações de controle para a eliminação do perigo ou redução, a níveis toleráveis, dos riscos identificados na etapa de diagnóstico, bem como o monitoramento da eficácia das ações executadas, considerando o uso atual e futuro da área, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes. (CONAMA, 2009)

Em relação aos critérios e valores orientadores de qualidade do solo e da água subterrânea, o CONAMA utilizou como referência a Decisão de Diretoria nº195, publicada pela CETESB em 23 de novembro de 2005. Vale destacar o pioneirismo do estado de São Paulo na regulamentação e controle do gerenciamento de áreas contaminadas no país, conforme será apresentado no item 2.1.3 – Legislação Estadual.

2.1.3. Legislação Estadual

No presente tópico serão abordados os mecanismos e instrumentos estaduais referentes ao gerenciamento de áreas contaminadas (GAC), com enfoque em dois estados da federação: São Paulo, pioneiro no país em assuntos relativos ao GAC, e Rio de Janeiro, local de elaboração desta dissertação.

São Paulo

Em São Paulo, o acompanhamento do gerenciamento de áreas contaminadas é realizado pela CETESB, que é responsável pelas ações de controle de poluição no Estado.

Em 2001, a CETESB, através de uma cooperação técnica com o governo da Alemanha, por meio de sua Sociedade de Cooperação Técnica (*Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit, GTZ*), elaborou o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, o qual foi o primeiro instrumento específico para essa área preparado no país. Em 26 de julho de 2001, foi publicada a Decisão de Diretoria nº 14, que contemplou a primeira Tabela de Valores Orientadores.

Em 2005, a CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 195, que estabeleceu novos valores orientadores, para solo e água subterrânea, substituindo os valores definidos pela Decisão de Diretoria nº 014, de 2001. Os valores orientadores definidos neste instrumento dividiam-se entre valores de referência de qualidade (VRQ), valores de prevenção (VP) e valores de intervenção (VI). Os VRQs caracterizam-se por valores que definem um solo como limpo e foram determinados com base em interpretações estatísticas de análises físico-químicas realizadas em diversos aquíferos de São Paulo. Os VP são

concentrações acima das quais podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea e foram determinados com base em ensaios com receptores ecológicos. Já os VI são as concentrações acima das quais existem riscos, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. Neste caso, para o solo, os cálculos foram realizados utilizando o procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição agrícola, industrial e residencial. Já os valores de intervenção para água subterrânea foram definidos com base nas concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, do Ministério da Saúde, de 26 de março de 2004.

Em 2007, a CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 103, que dispunha sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas. Esta Decisão de Diretoria serviu para revisar os procedimentos publicados na RD 023, de 2000, e unificar as ações da CETESB no gerenciamento de áreas contaminadas, incorporando também os procedimentos adotados nos casos relacionados a vazamentos de combustíveis em postos e sistemas retalhistas, aprovados inicialmente na RD 007, também publicada em 2000. Além da aprovação do documento intitulado “Procedimento para Gerenciamento de Áreas Contaminadas”, o instrumento legal criou também o GAC – Grupo Gestor de Áreas Críticas, formado por membros da própria CETESB. Destaca-se neste instrumento o parágrafo 3º do Artigo 2º, que dispõe sobre as áreas contaminadas críticas:

“As áreas contaminadas críticas, estabelecidas pelo GAC, poderão ser indicadas pelos Departamentos de Ações de Controle, ouvidas as Agências Ambientais, ou por outras áreas da CETESB, com base nos danos causados ou nos riscos que impõem aos receptores ou a algum bem de relevante interesse ambiental, bem como com base na existência de inquietação da população ou de conflitos entre os atores envolvidos”

A criação deste Grupo tem similaridades com o programa *Superfund*, que foi criado pelo governo norte-americano para remediar as áreas contaminadas contidas na *National Priorities List* (NPL).

O fluxograma do gerenciamento de áreas contaminadas, definido na DD 103, é apresentado na Figura 2.5. Neste fluxograma constam tanto as ações relativas ao processo de identificação das áreas contaminadas, quanto às ações necessárias para a reabilitação.

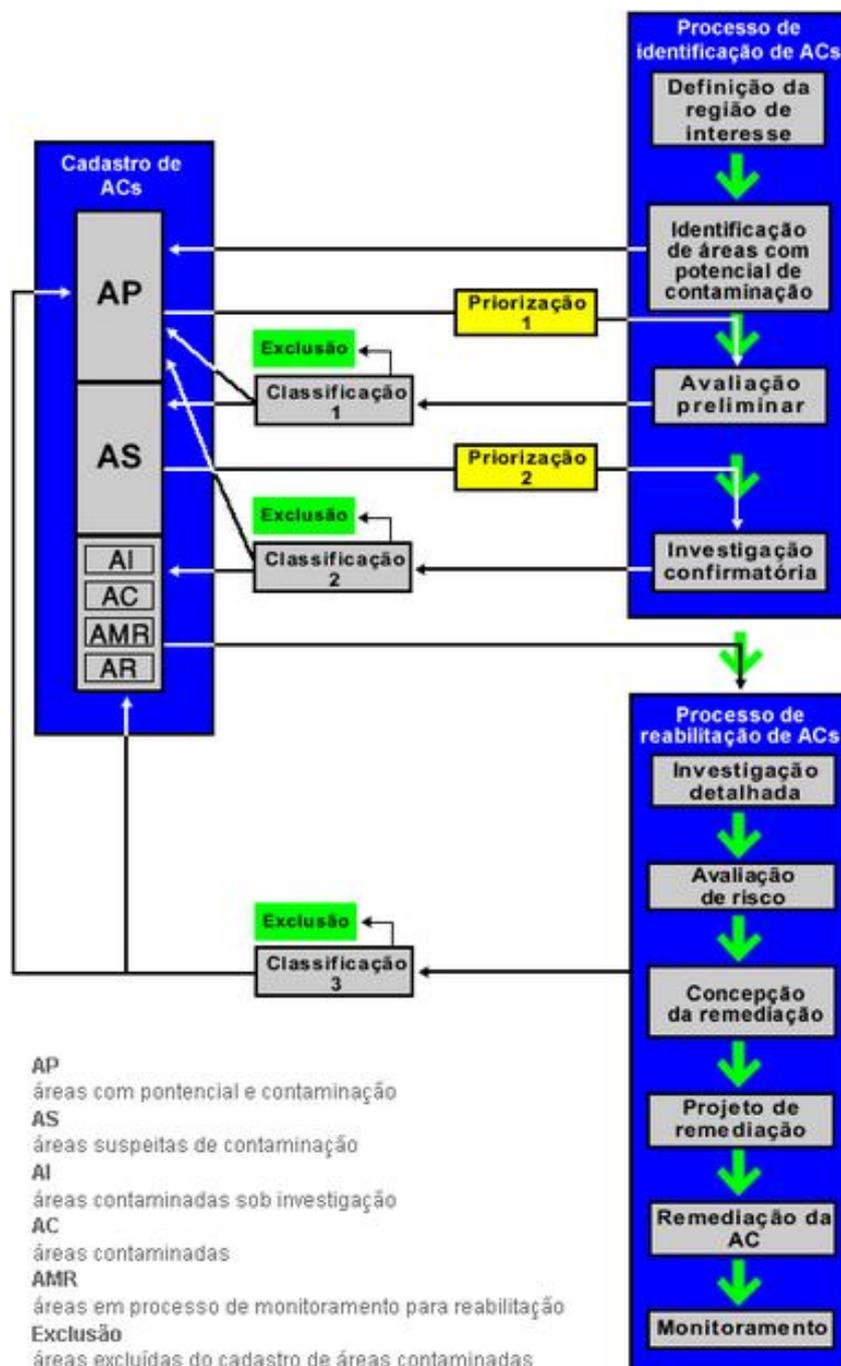


Figura 2.5: Fluxograma de gerenciamento de áreas contaminadas (adaptado de CETESB, 2007)

Dando prosseguimento à ordenação dos processos de gerenciamento de áreas contaminadas, a CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 263, em 20 de outubro de 2009. Nesta DD foi apresentado o Roteiro para Execução de Investigação Detalhada e Elaboração de Plano de Intervenção em Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis. Este roteiro apresenta as orientações necessárias para que o Responsável Técnico execute de forma adequada a Investigação Detalhada e elabore o Plano de Intervenção para áreas contaminadas em investigação (AIs). Como parte integrante deste roteiro, foram apresentadas planilhas onde já são definidas as Concentrações Máximas Aceitáveis (CMA) para hidrocarbonetos dos grupos BTEX e PAH, de acordo com as vias de exposição e as distâncias entre o receptor e as plumas de contaminação. Nestes casos, a Avaliação de Risco passou a ser realizada através da interpretação destas planilhas.

Para outras atividades, que não as de postos de combustíveis, a CETESB elaborou e publicou 4 planilhas, sendo uma para cada tipo de receptor: residencial urbano, residencial rural, trabalhadores comerciais/industriais e trabalhadores de obras civis. A elaboração destas planilhas tem o objetivo de padronizar e otimizar os estudos de avaliação de risco no estado de São Paulo e foi uma das determinações impostas pela Decisão de Diretoria nº 103, publicada em 2007. Hoje em dia, estas planilhas já são utilizadas como referência também em outros estados, como é o caso do Rio de Janeiro.

A versão mais atual das planilhas publicadas pela CETESB é de maio de 2013. A base de dados das planilhas conta com 755 diferentes substâncias e suas respectivas propriedades físico-químicas e toxicológicas. Além disso, os cenários de exposição podem ser escolhidos pelo usuário, permitindo desta forma a avaliação dos mais diversos casos de contaminação. A Figura 2.6 apresenta um exemplo deste mecanismo, com a planilha onde é possível escolher as vias de exposição para um receptor residencial urbano.

 MEIO FÍSICO		VIAS DE INGRESSO		MODELO CONCEITUAL DE EXPOSIÇÃO							
				RESIDENCIAL URBANO							
				CRIANÇA		ADULTO					
				RECEPTOR NA FONTE	RECEPTOR FORA DA FONTE	RECEPTOR NA FONTE	RECEPTOR FORA DA FONTE				
CAMINHOS DE EXPOSIÇÃO	SOLO	SUPERFICIAL	CONTATO DIRETO	INALAÇÃO <table border="1"> <tr><td>VAPORES</td><td><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> <tr><td>PARTÍCULAS</td><td><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> </table>	VAPORES	<input checked="" type="checkbox"/>	PARTÍCULAS	<input checked="" type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL	<input checked="" type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL
				VAPORES	<input checked="" type="checkbox"/>						
				PARTÍCULAS	<input checked="" type="checkbox"/>						
				CONTATO DÉRMICO <table border="1"> <tr><td></td><td><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>				
					<input checked="" type="checkbox"/>						
	INGESTÃO <table border="1"> <tr><td></td><td><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>							
		<input checked="" type="checkbox"/>									
	INGESTÃO DE VEGETAIS <table border="1"> <tr><td></td><td><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>							
		<input checked="" type="checkbox"/>									
	INGESTÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA A PARTIR DA LIXIVIAÇÃO <table border="1"> <tr><td></td><td><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>							
	<input checked="" type="checkbox"/>										
ÁGUA	SUBTERRÂNEA	USO IRRESTRITO	CONTATO DIRETO	INALAÇÃO <table border="1"> <tr><td>AMBIENTES ABERTOS</td><td><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> <tr><td>AMBIENTES FECHADOS</td><td><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> </table>	AMBIENTES ABERTOS	<input checked="" type="checkbox"/>	AMBIENTES FECHADOS	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
				AMBIENTES ABERTOS	<input checked="" type="checkbox"/>						
				AMBIENTES FECHADOS	<input checked="" type="checkbox"/>						
				CONTATO DÉRMICO <table border="1"> <tr><td></td><td><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		
					<input checked="" type="checkbox"/>						
INGESTÃO <table border="1"> <tr><td></td><td><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>						
	<input checked="" type="checkbox"/>										
RECREAÇÃO <table border="1"> <tr><td>INALAÇÃO</td><td><input type="checkbox"/></td></tr> <tr><td>INGESTÃO</td><td><input type="checkbox"/></td></tr> <tr><td>CONTATO DÉRMICO</td><td><input type="checkbox"/></td></tr> </table>	INALAÇÃO	<input type="checkbox"/>	INGESTÃO	<input type="checkbox"/>	CONTATO DÉRMICO	<input type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL	NÃO APLICÁVEL	<input type="checkbox"/>		
INALAÇÃO	<input type="checkbox"/>										
INGESTÃO	<input type="checkbox"/>										
CONTATO DÉRMICO	<input type="checkbox"/>										
SEDIMENTO				INGESTÃO <table border="1"> <tr><td></td><td><input type="checkbox"/></td></tr> </table>		<input type="checkbox"/>	NÃO APLICÁVEL	NÃO APLICÁVEL	<input type="checkbox"/>		
					<input type="checkbox"/>						
CONTATO DÉRMICO <table border="1"> <tr><td></td><td><input type="checkbox"/></td></tr> </table>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>						
	<input type="checkbox"/>										

Figura 2.6: Tela, referente às vias de exposição, constante nas planilhas de avaliação de risco da CETESB

Recentemente, foi publicada pela CETESB a Decisão de Diretoria nº 45, em 20 de fevereiro de 2014, estabelecendo uma nova tabela de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo

Todas as publicações apresentadas mostram a preocupação do órgão ambiental do Estado de São Paulo em otimizar e padronizar os processos de gerenciamento de áreas contaminadas, preocupando-se sempre com o risco à saúde humana e ao meio ambiente que as áreas contaminadas podem causar.

Rio de Janeiro

No estado do Rio de Janeiro, o acompanhamento do gerenciamento de áreas contaminadas é realizado pelo INEA. No entanto, na sua criação, através da Lei Estadual nº 5101, em 2007, foi permitido que o INEA procedesse com a descentralização do licenciamento ambiental de atividades de baixo e médio impacto, passando tal tarefa aos municípios, por meio de convênio, desde que atendidas algumas condições. Entre estas condições, estavam a necessidade de possuir infraestrutura administrativa capaz de cumprir o convênio, profissionais

habilitados para realização do licenciamento ambiental e servidores municipais com competência para o exercício da fiscalização ambiental das atividades licenciadas, entre outras.

A Figura 2.7 apresenta a evolução do número de municípios habilitados para o licenciamento ambiental no Estado do Rio de Janeiro.

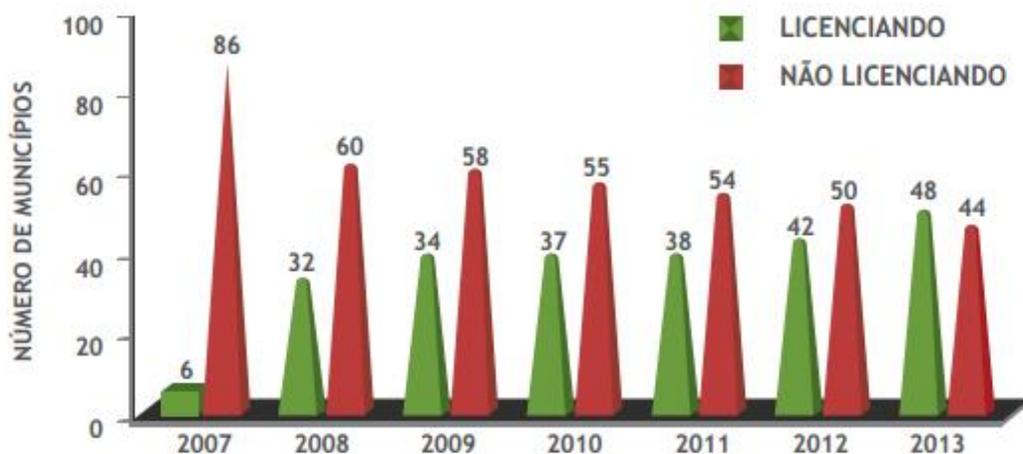


Figura 2.7: Municípios habilitados no Rio de Janeiro para o procedimento de licenciamento ambiental

Assim como ocorreu em outros estados, a legislação do Rio de Janeiro, referente ao Gerenciamento de Áreas Contaminadas, teve o início do seu desenvolvimento na área de postos de serviços. Em 2004, foi publicada pela FEEMA, a Diretriz DZ-1841 – Diretriz para o Licenciamento Ambiental e para a autorização do encerramento de postos de serviços que disponham de Sistemas de acondicionamento ou armazenamento de combustíveis, graxas, lubrificantes e seus respectivos resíduos. A elaboração desta diretriz utilizou como referência o Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas, publicado pela CETESB em 2001 e o documento *Intervention Values and Target Values Soil Quality Standards*, elaborado pelo Ministério de Habitação, Planejamento Espacial e Meio Ambiente da Holanda, em 1994.

Em 2013, foi publicada a NOP-INEA-05 – Licenciamento ambiental e encerramento de postos revendedores de combustíveis líquidos e gás natural – que foi aprovada pela Resolução CONEMA nº 46, de 10/05/2013. Nesta Norma

Operacional, os valores orientadores adotados no Rio de Janeiro passaram a utilizar como referências as concentrações estabelecidas na Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009, com exceção dos valores totais de TPH Hidrocarbonetos Totais de Petróleo, que devem ser comparados com os valores fixados em 1.000 mg/kg e 600 g/l, para solo e água, respectivamente.

Até hoje não há normas e instrumentos legais estaduais, no Rio de Janeiro, destinados a outros tipos de atividades, que não os postos de combustíveis. Isso foi ressaltado por Rodrigues Jr. (2003), que menciona que, em relação à contaminação do solo no Rio de Janeiro, os casos relacionados aos postos de serviços de abastecimento de combustíveis são os melhores gerenciados. Isso se dá justamente pela existência de normas estaduais específicas para este tipo de atividade.

Outro fator destacado por Rodrigues Jr. (*op. cit.*) é a utilização de Termos de Ajustamento de Conduta (TACs), firmados entre o órgão ambiental e as empresas. Segundo o autor esta é uma iniciativa que tem gerado bons resultados no Estado do Rio de Janeiro, com relação ao gerenciamento de áreas contaminadas. Este instrumento surgiu com a medida provisória nº 1.949-24/00, relacionada à Lei nº 9.605/98, e pode ser utilizado para obrigar as atividades com elevado potencial de contaminação a realizarem diagnósticos e recuperação de áreas contaminadas.

2.1.4. Normas técnicas

Os estudos inseridos no processo de gerenciamento ambiental de áreas contaminadas e incluídos nas etapas de Identificação e Diagnóstico, listadas na Resolução CONAMA nº 420, são normatizados pela ABNT através das normas listadas a seguir:

Identificação

- NBR 15515-1 - Avaliação Preliminar
- NBR 16210 - Modelo Conceitual
- NBR 15515-2 - Investigação Confirmatória

Diagnóstico

- NBR 15515-3 - Investigação Detalhada
- NBR 16209 - Avaliação de risco a saúde humana

Como pode ser visto, a norma referente à avaliação de passivo ambiental (NBR 15515) é dividida em 3 partes, cada uma destinada a uma das etapas da avaliação. Ressalta-se que estas normas não se aplicam a casos envolvendo contaminações por substâncias radioativas e contaminações em meios fraturados e aquíferos profundos confinados, as quais, em função da maior complexidade, devem ser abordadas de formas distintas.

A primeira das etapas, de Avaliação Preliminar, é normatizada pela NBR 15515-1, publicada em 2007. O objetivo desta norma foi estabelecer procedimentos mínimos para avaliação preliminar de passivo ambiental, visando a identificação de indícios de contaminação no solo e na água subterrânea. Esta etapa do estudo consiste, basicamente, na coleta de dados existentes e realização de inspeções de reconhecimento na área de interesse. A Figura 2.8 apresenta um fluxograma da sequência de procedimentos

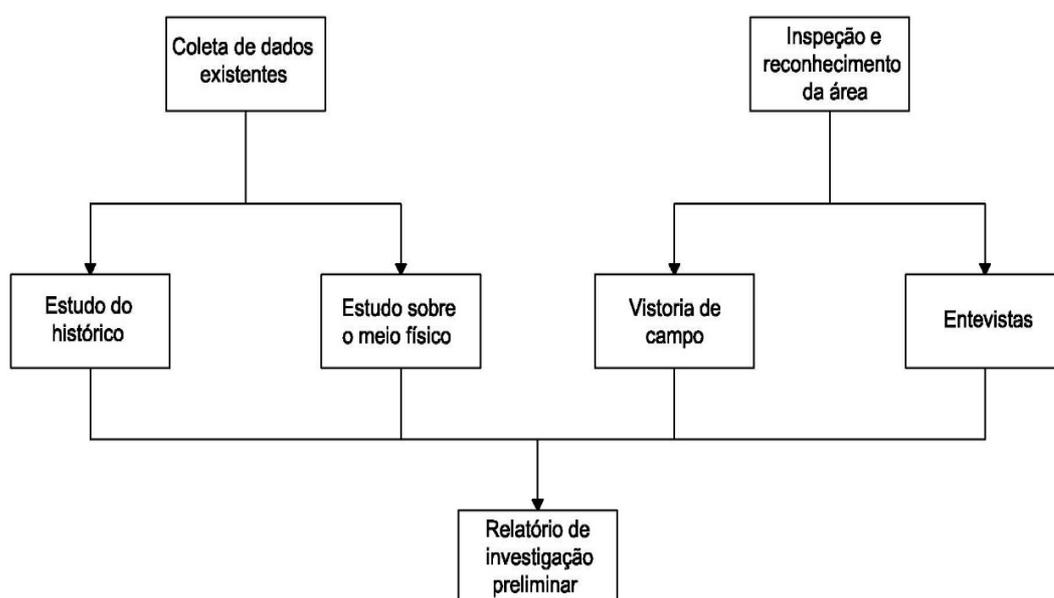


Figura 2.8: Fluxograma de procedimentos da Avaliação Preliminar (ABNT, 2007)

O produto final da Avaliação Preliminar é um modelo conceitual da área de interesse, no qual deverão estar listadas as áreas de interesse ambiental, classificadas de acordo com a possível presença de contaminantes, e demais informações pertinentes para o melhor entendimento de processos biológicos, químicos e físicos, que determinam o transporte dos contaminantes a partir das fontes, através dos meios, até os receptores envolvidos. Este modelo deve ser atualizado a cada nova etapa da avaliação de passivos ambientais, inserindo os novos dados obtidos. Em relação à classificação, as áreas podem ser qualificadas em AP (Área com potencial de contaminação), AS (Área suspeita de contaminação) e AC (Área contaminada).

A elaboração do modelo conceitual foi, inclusive, alvo de uma norma técnica específica. Em agosto de 2013, foi publicada a NBR 16210, que estabelece os procedimentos e conteúdos mínimos para o desenvolvimento de modelos conceituais. De acordo com a norma NBR 16210, o modelo conceitual deve ser utilizado para integrar todas as informações da área objeto de estudo e verificar a necessidade ou não de buscar a complementação das informações disponíveis. As incertezas associadas ao modelo conceitual, que costumam ser maiores nas primeiras versões, devem ser claramente identificadas, registradas, justificadas e se possível quantificadas, de modo que esforços possam ser tomados para reduzi-las a níveis aceitáveis dentro do contexto do estudo.

Após a realização da Avaliação Preliminar, a avaliação de passivo ambiental é prosseguida através da realização de uma Investigação Confirmatória, que é normatizada pela ABNT através da norma NBR 15515-2. Este estudo deve tomar como referência o modelo conceitual elaborado na Avaliação Preliminar e promover a coleta de amostras de solo e água subterrânea de forma a confirmar, ou não, a presença de contaminantes nas áreas com potencial. Para isso, devem ser executadas sondagens e instalados poços de monitoramento. A partir dos resultados obtidos, o modelo conceitual deve ser atualizado e deve-se avaliar a necessidade de realização de novas etapas. A Figura 2.9 apresenta a realização de uma sondagem ambiental, durante uma Investigação Confirmatória, executada de forma a permitir a coleta de amostras de solo e a instalação de um poço de monitoramento. Além das técnicas mecanizadas, as sondagens podem ser realizadas também com a utilização de trado manual.



Figura 2.9: Realização de sondagem ambiental com equipamento mecanizado

A etapa seguinte do processo de avaliação de passivos ambientais em solo e água subterrânea é a Investigação Detalhada. Uma vez identificado algum tipo de contaminação na Investigação Confirmatória, a Investigação Detalhada deverá ser realizada, acompanhada de um estudo de Avaliação de Risco, normatizado pela norma NBR 16209, que trata da Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas. Em relação aos objetivos principais da Investigação Detalhada, podemos citar:

- Delimitação, horizontal e vertical, das plumas de contaminação das substâncias químicas de interesse, através da comparação entre as concentrações obtidas e os valores de investigação/intervenção estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes;
- Quantificação da massa de contaminantes existentes na área e a sua partição entre solo e água subterrânea;
- Definir a dinâmica de transporte e simular prognósticos da evolução da contaminação;
- Identificar as vias de exposição e os receptores para a realização da avaliação de risco à saúde humana;

- Definir as ações necessárias para eliminação do risco.

Em relação à avaliação de risco, trata-se de uma etapa do processo de gerenciamento de áreas contaminadas, que visa estimar o risco à saúde associado à exposição às substâncias químicas de interesse presentes em determinada área. Uma vez identificado risco, superior ao aceitável, devem ser definidas metas que servirão de base para o processo de remediação da área. A Figura 2.10 apresenta um fluxograma simplificado das etapas de coleta e validação de dados durante um estudo de avaliação de risco.

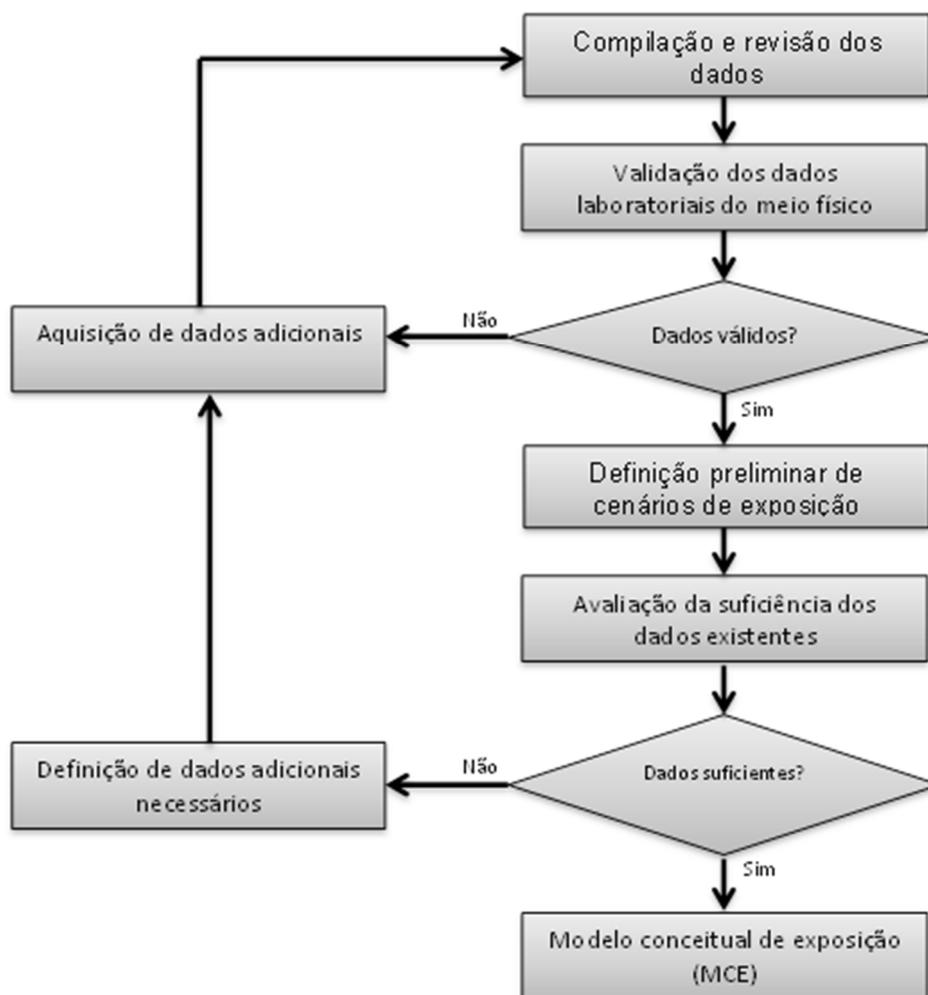


Figura 2.10: Fluxograma da etapa de coleta e avaliação e validação de dados (Adaptado de ABNT, 2013)

O Modelo Conceitual de Exposição (MCE), contido no final do fluxograma apresentado na Figura 2.10 é uma síntese das informações relativas à área de estudo, no qual é possível identificar, através de texto ou figura, a localização da

contaminação, o transporte e a distribuição da SQI e a sua relação à exposição dos receptores existentes, o que representa o conjunto de cenários de exposição presentes na área de interesse. A Figura 2.11 apresenta um exemplo de um Modelo Conceitual de Exposição.

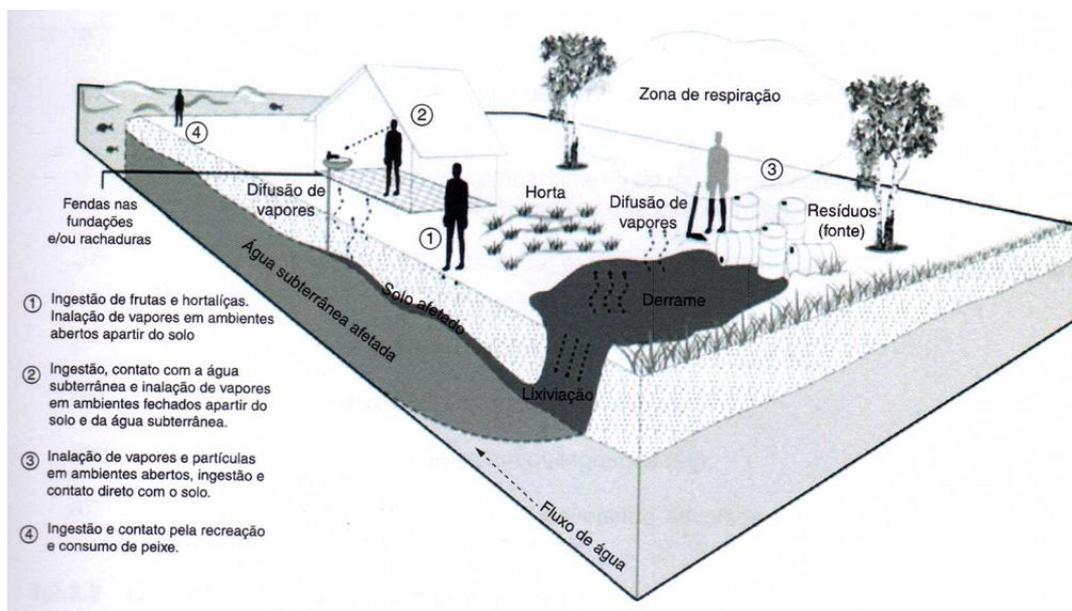


Figura 2.11: Modelo Conceitual de Exposição (Fonte: ABNT, 2013)

2.2. Hidrogeologia

No gerenciamento das áreas contaminadas, os aspectos hidrogeológicos assumem grande importância, seja no gerenciamento do risco envolvido, seja no processo de remediação de uma determinada área. Em função da contaminação estar inserida no meio subterrâneo, a sua movimentação e a sua remoção estão diretamente relacionadas às características hidrogeológicas da formação em que está inserida.

Estes aspectos podem influenciar, por exemplo, o tempo em que determinada contaminação leva até atingir um receptor, seja ele um poço de captação de água subterrânea ou então um corpo hídrico superficial, ou então a escolha da técnica de remediação mais adequada para a restauração de determinada área.

Sendo assim, serão apresentadas aqui as características do meio subterrâneo que podem influenciar no gerenciamento das áreas contaminadas.

2.2.1. Aquífero

O aquífero, local onde os contaminantes podem estar inseridos, é mais bem definido como sendo uma unidade geológica, saturada e permeável, capaz de transmitir quantidades significantes de água sob gradientes hidráulicos normais (Freeze, 1979). Por outro lado, a unidade geológica que, apesar de saturada, não é capaz de transmitir quantidades significativas de água, é chamada de aquitardo.

Os aquíferos podem ser classificados em confinados e livres. O aquífero livre é a formação permeável que apresenta uma superfície freática que flutua de acordo com as taxas de recarga e descarga e está submetido à pressão atmosférica. Em função de estar mais exposto, trata-se da formação mais sujeita à contaminação oriunda de atividades industriais. Já o aquífero confinado, ou artesiano, apesar de também ser uma formação permeável, é limitado por duas formações geológicas de relativa baixa permeabilidade. Este aquífero é completamente saturado e não apresenta superfície freática (Sharma e Reddy, 2004). Em função de estar limitada por uma camada confinante superior, esta formação é menos suscetível à contaminação, mas tal situação pode acontecer. A Figura 2.12 exemplifica a ocorrência destes dois tipos de aquífero

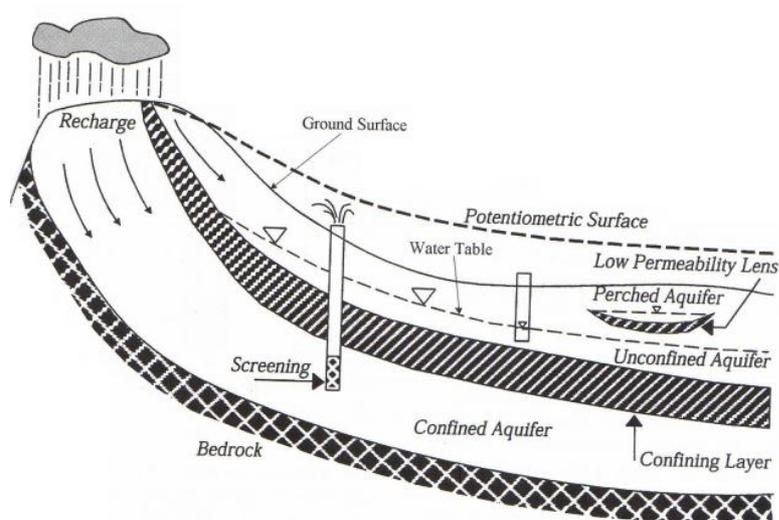


Figura 2.12: Formação de aquíferos livres e confinados (Sharma e Reddy, 2004)

2.2.2. Propriedades Hidrogeológicas

2.2.2.1. Condutividade Hidráulica

A condutividade hidráulica está relacionada à capacidade do aquífero de conduzir água. Quanto maior a condutividade hidráulica, maior a facilidade com que a água subterrânea, submetida a um gradiente hidráulico, atravessa a formação porosa. Materiais como cascalho e areias costumam apresentar valores de condutividade hidráulica mais elevados, enquanto materiais mais finos, como siltes e argilas, apresentam baixas condutividades hidráulicas.

A medição da condutividade hidráulica pode ser realizada em campo através de ensaios em poços de monitoramento ou em laboratório, através de amostras indeformadas de solo.

2.2.2.2. Transmissividade

Segundo Sharma e Reddy (2004), a transmissividade é a medida da quantidade de água que pode ser transmitida horizontalmente, através de uma unidade de largura da espessura saturada total de um aquífero, submetido a um gradiente hidráulico igual a 1. Este valor é calculado através do produto da condutividade hidráulica pela espessura do aquífero saturado, conforme a fórmula:

$$T = Kb$$

2.2.2.3. Porosidade

A porosidade é a razão entre o volume de vazios e o volume total do solo ou da rocha, definida segundo a fórmula:

$$n = \frac{V_v}{V_T}$$

A porosidade está relacionada ao tamanho, formato e disposição dos grãos e varia de um tipo de solo para outro, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Porosidade e densidade de solos típicos. (Adaptado de Sharma e Reddy, *op. cit.*)

Tipo de solo	Porosidade n (%)	Densidade seca ρ_d (g/cm ³)	Densidade saturada ρ_{sat} (g/cm ³)
Cascalho	25-40	1,5-2,0	1,8-2,4
Areia	25-50	1,4-1,8	1,8-2,3
Silte	35-50	0,6-1,8	1,4-2,1
Argila	40-70	0,8-2,3	1,4-2,4
Argila orgânica	60-80	0,1-0,3	0,5-1,5

De acordo com Sharma e Reddy (*op. cit.*), a porosidade é um índice de quanta água subterrânea pode ser armazenada em uma formação saturada.

Para cálculos da velocidade de fluxo de águas subterrâneas é utilizada a porosidade efetiva (n_e) que é a fração entre o volume de vazios através dos quais pode ocorrer fluxo e o volume de vazios total. No entanto, este índice não indica o quanto pode ser extraído

2.2.2.4. Rendimento específico e Retenção específica

A água armazenada na formação pode ser dividida entre a parte que será drenada sob a influência da gravidade, chamada de rendimento específico (S_y), e a parte que ficará retida, como um filme, sobre as partículas ou em aberturas muito pequenas, chamada de retenção específica (S_r) (Heath, 1983).

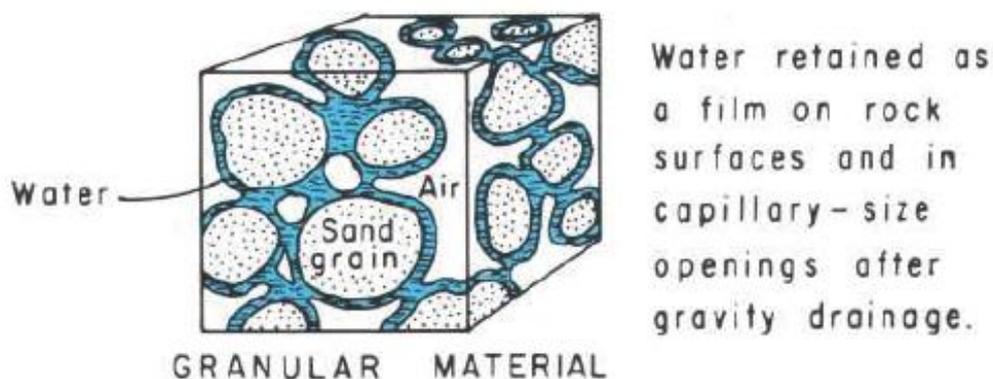


Figura 2.13: Retenção específica (Adaptado de Heath, *op. cit.*)

A soma dessas duas partes é equivalente à porosidade total da formação. A Tabela 2.2 apresenta valores típicos de rendimento específico e retenção específica para diferentes formações.

Tabela 2.2: Relação típica entre rendimento específico e retenção específica para diversos tipos de solo (Adaptado de Sharma e Reddy, 2004)

Tipo de solo	Rendimento específico (%)	Retenção específica (%)	Porosidade total (%)
Argila e silte	5	45	50
Areia fina	20	25	45
Areia média	30	10	40
Areia grossa	5	30	35
Cascalho fino	5	28	33
Cascalho médio	5	20	25
Cascalho grosso	4	15	19
Calcário	18	2	20
Arenito	6	5	11
Granito	0,09	0,01	0,1
Basalto	8	3	11

2.3. *Pump and Treat*

O sistema de *pump and treat* consiste, basicamente, no bombeamento e tratamento da água do aquífero, através de poços de extração instalados em posições estratégicas. A água bombeada, após o tratamento, pode ser reinjetada no meio subterrâneo, descartada em corpos d'água superficiais ou então lançada na rede pública de esgoto.

Segundo Sharma e Reddy (2004), esta é a tecnologia mais utilizada para remediação de águas subterrâneas, o que é possível verificar também no cadastro de área contaminadas publicado pela CETESB e apresentado no item 2.1.1. Em pesquisas realizadas no endereço eletrônico [<http://www.sciencedirect.com>], em 26/08/2014, a busca pelo termo “pump and treat” apresentou 1.494 publicações científicas relacionadas ao assunto.

A técnica de *pump and treat* pode ser utilizada, basicamente, para dois diferentes objetivos. Um deles é a remediação de uma determinada área, através da remoção dos contaminantes do meio subterrâneo e o outro é a contenção dos contaminantes, impedindo que a pluma se espalhe, avance ou atinja pontos de

interesse mais sensíveis, como por exemplo, poços utilizados para abastecimento público. Segundo a EPA (1996), embora a contenção e a remediação representem metas diferentes, os sistemas geralmente são empregados visando uma combinação das duas. Se a remediação, por exemplo, não é viável, o primeiro objetivo passa a ser então a contenção.

De acordo com Brusseau e Guo (2014), em função das características de alguns contaminantes, tais como alta solubilidade, quando comparada com os padrões legais, baixo retardo e baixo potencial de transformação, extensas plumas de fase dissolvida são criadas. Estas plumas, em alguns casos, podem variar entre centenas de metros a alguns quilômetros de extensão e por conta disso, apresentam elevado custo para remediação e contenção e representam complexos desafios ao gerenciamento ambiental destas áreas. O mesmo autor cita como principais contaminantes os solventes clorados, como por exemplo, tricloroeteno, tetracloroeteno e tetracloreto de carbono, o 1,4-dioxano, o éter metil-terc-butílico (MTBE) e o perclorato.

A Figura 2.14 exemplifica um sistema *pump and treat*, utilizado de forma a evitar que uma pluma de contaminação atinja um poço de captação de água para abastecimento.

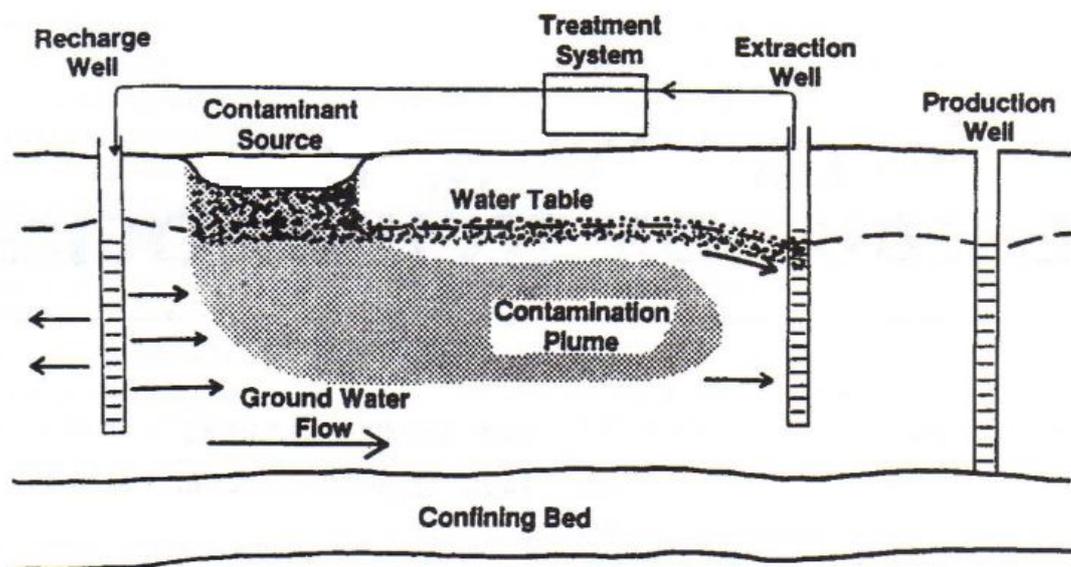


Figura 2.14: Configuração de um sistema *pump and treat* (Sharma e Reddy, 2004)

2.3.1. Remediação

A utilização da técnica de *pump and treat* para remediação de áreas contaminadas é relatada na Lista de Áreas Contaminadas publicada pela CETESB para uma ampla gama de contaminantes, tais como, solventes aromáticos, solventes halogenados, metais, fenóis, ftalatos e TPH.

A configuração e a instalação do sistema de extração dependerão do tipo de contaminante a ser tratado e do posicionamento dele no aquífero, o que está relacionado às características de solubilidade e densidade, por exemplo, do contaminante. Para contaminantes menos densos do que a água, como é o caso da gasolina e do metanol, as plumas tendem a permanecer na porção superior do aquífero, conforme pode ser visto na Figura 2.15. Já para contaminantes mais densos, como o PCE e o etilenoglicol, a tendência é que eles migrem até uma superfície impermeável, que pode ser o leito rochoso ou então uma camada de argila de baixa permeabilidade. Tal fato acaba gerando uma pluma de contaminação muito espessa, que requer a instalação de poços de extração mais profundos.

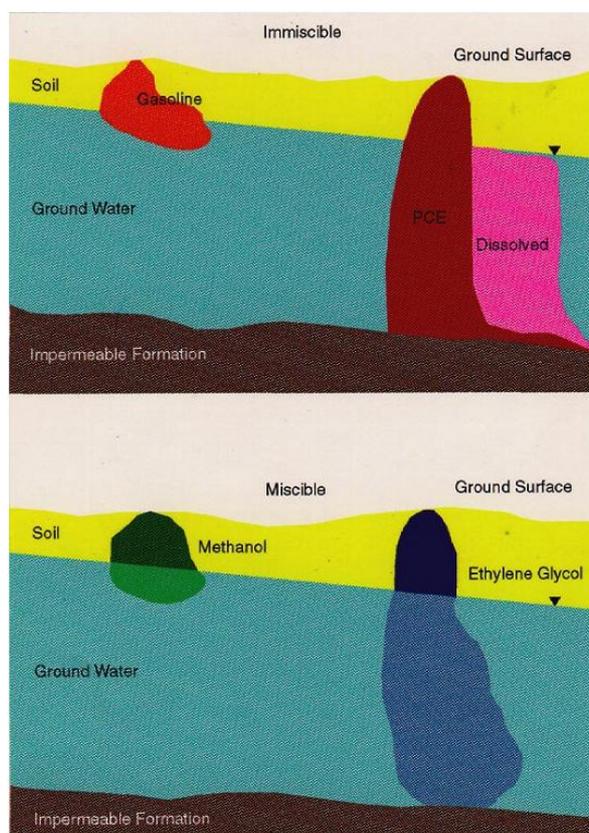


Figura 2.15: Plumias de contaminação (EPA, 1996)

2.3.2. Contenção

De forma a prevenir a movimentação de uma pluma de contaminantes na água subterrânea, o que ocasionaria o aumento da área contaminada, o sistema *pump and treat* pode ser instalado visando criar uma barreira hidráulica à progressão da pluma. Esta barreira pode ser feita através da instalação de poços de bombeamento, drenos ou então através de poços combinados com barreiras físicas, conforme mostrado na Figura 2.16.

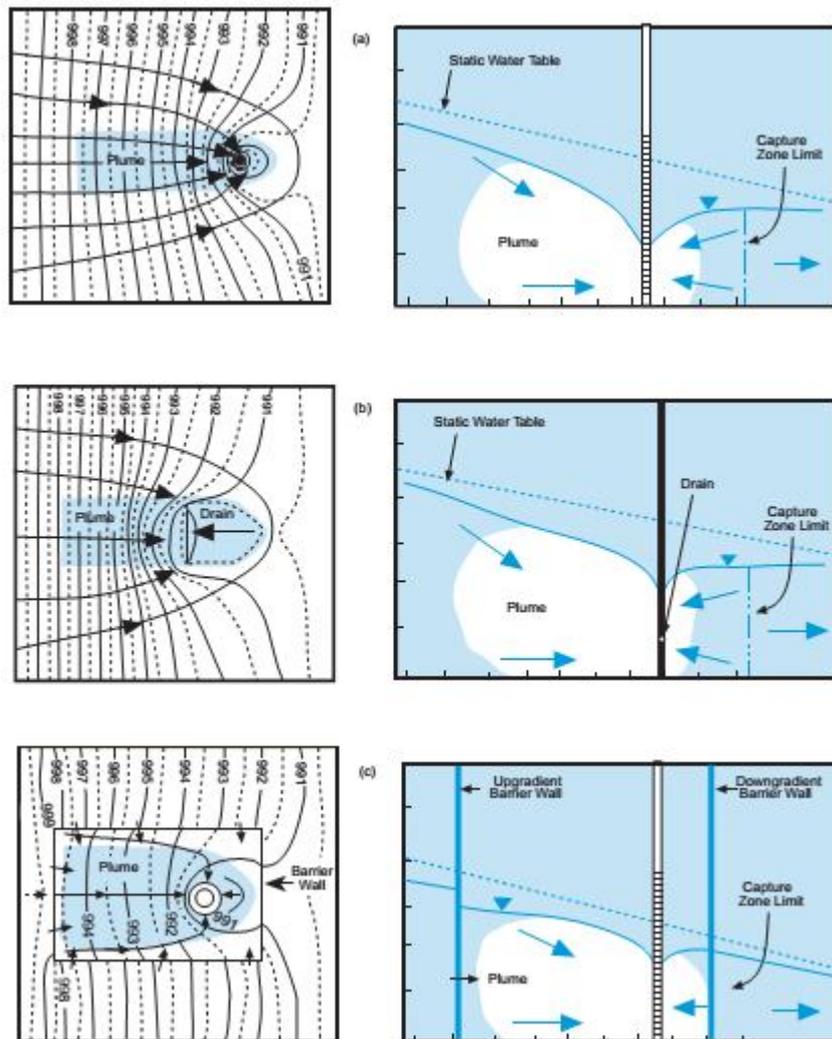


Figura 2.16: Exemplos de contenção de plumas de contaminantes (EPA, 1996)

2.4. Técnicas Processuais

Após a remoção da água contaminada do aquífero, o efluente gerado deve passar pelo tratamento adequado antes de ser destinado à rede pública de esgoto ou águas pluviais, de forma a atender requisitos legais específicos. Para tal, diversas técnicas processuais podem ser utilizadas, a depender das características dos contaminantes e do volume de efluente gerado.

No Brasil, o lançamento de efluente é regulamentado pela Resolução CONAMA número 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. A Tabela 2.3 apresenta alguns dos valores estipulados nesta Resolução.

Tabela 2.3: Padrões de lançamento de efluentes - Resolução CONAMA n° 430 (Adaptada de CONAMA, 2011)

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L
Bário total	5,0 mg/L
Boro total	5,0 mg/L
Cádmio total	0,2 mg/L
Chumbo total	0,5 mg/L
Cianeto total	1,0 mg/L
Cianeto livre	0,2 mg/L
Cobre dissolvido	1,0 mg/L
Cromo hexavalente	0,1 mg/L
Cromo trivalente	1,0 mg/L
Estanho total	4,0 mg/L
Ferro dissolvido	15,0 mg/L
Fluoreto total	10,0 mg/L
Manganês dissolvido	1,0 mg/L
Mercurio total	0,01 mg/L
Níquel total	2,0 mg/L
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L
Prata total	0,1 mg/L
Selênio total	0,30 mg/L
Sulfeto	1,0 mg/L
Zinco total	5,0 mg/L
Parâmetros orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
Fenóis totais	0,5 mg/L
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

No entanto, o lançamento pode ainda ser regulamentado por normas estaduais. No Rio de Janeiro, utiliza-se como referência a NT-202, da FEEMA, publicada no DOERJ de 12 de dezembro de 1986. Além disso, em função de nestas regulamentações não constarem todos os compostos e elementos possivelmente encontrados em áreas contaminadas, pode ser necessária uma avaliação específica para cada caso, de forma a evitar o aporte dos contaminantes nos corpos hídricos.

As técnicas processuais podem ser divididas basicamente em três grupos: transferência de fase, transformação e separação mecânica.

Nas técnicas de transferência de fase, quando se trata de efluente líquidos, os contaminantes são transferidos da fase líquida para as fases gasosa ou sólida. Esse processo não modifica a composição dos contaminantes, porém facilita a destinação ou então uma posterior degradação. Um exemplo de mudança de fase líquida para gasosa é a técnica de *air stripping*, na qual os contaminantes são forçados a volatilizar, através da movimentação intensa do efluente. Em relação à mudança de fase líquida para sólida, as técnicas de adsorção e precipitação são exemplos. Estas técnicas reduzem o volume de material contaminado e reduzem o custo da destinação para um aterro industrial ou para incineração.

As técnicas de separação mecânica são utilizadas basicamente para remover resíduos não dissolvidos, seja através da ação da gravidade, por sedimentação, ou com barreiras físicas, em processos de filtragem.

Já os processos de transformação podem ser divididos em oxidação química, foto-oxidação e oxidação/redução biológica. Estas técnicas são utilizadas para transformação dos contaminantes em compostos que não apresentam toxicidade.

Em documento publicado pela EPA, em 1996, que trata exclusivamente da remediação de áreas contaminadas através de sistemas *pump and treat*, são apresentadas diversas técnicas processuais, que se aplicam a determinados contaminantes, conforme mostrado na Figura 2.17. Isso mostra a necessidade de se avaliar caso a caso, antes de definir o sistema de tratamento a ser instalado em determinada área.

Contaminants	Neutralization	Precipitation	Coprecipitation/Coagulation	UV/Ozone	Chemical Oxidation	Reduction	Distillation	Air Stripping	Steam Stripping	Activated Carbon	Evaporation	Gravity Separation	Flotation	Membrane Separation*	Ion Exchange	Filtration	Biological	Electrochemical
Metals																		
Heavy metals	X	●	●	X	X	○	X	X	X	○	●	●	X	●	●	●	X	●
Hexavalent chromium	X	●	X	X	X	●	X	X	X	○	●	X	X	○	●	X	X	●
Arsenic	X	○	●	○	○	X	X	X	X	○	X	○	X	●	●	●	X	X
Mercury	X	●	●	X	X	●	X	X	X	●	X	○	X	○	●	●	X	X
Cyanide	X	X	X	●	●	X	X	X	X	X	●	X	X	●	●	X	○	○
Corrosives	●	●	X	X	X	X	○	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Volatile organics	X	X	X	○	●	X	●	●	●	●	X	X	X	○	○	X	○	X
Ketones	X	X	X	○	●	X	●	●	●	X	X	X	X	X	X	X	●	X
Semivolatile organics	X	○	○	●	●	X	●	X	●	●	○	○	○	●	●	X	●	X
Pesticides	X	○	○	●	●	X	●	X	○	●	○	○	○	●	●	●	○	X
PCBs	X	●	●	●	●	X	●	X	X	●	●	●	●	●	●	●	○	X
Dioxins	X	●	●	●	○	X	●	X	X	●	●	●	●	●	●	●	○	X
Oil and grease/floating products	X	●	●	X	X	X	●	X	X	X	●	●	●	●	●	○	○	X

● Applicable ○ Potentially Applicable X Not Applicable

Figura 2.17: Técnicas Processuais para águas subterrâneas contaminadas (EPA, 1996)

No presente estudo, serão abordados com mais detalhes as técnicas de transformação por oxidação química e através do uso de tratamentos biológicos, que podem ser utilizadas individualmente ou de forma combinada.

2.4.1. Oxidação química

De acordo com Venkatadri e Peters (1993), a utilização de processos de oxidação química é eficiente para uma larga gama de contaminantes presentes em água para abastecimento, água subterrânea, efluentes e solos contaminados.

A utilização desta técnica pode ser feita de forma exclusiva ou então como pré-tratamento e pós-tratamento de sistemas de tratamento biológicos, conforme será abordado no **item 2.4.3**.

Em relação à oxidação química, diversos são os compostos que podem ser utilizados como oxidante no tratamento de efluentes oriundos de sistemas de remediação de águas subterrâneas ou efluentes industriais, mas os utilizados com maior frequência são o Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e o Ozônio (O_3). Além desses, podemos citar ainda o Cloro, o Permanganato de Potássio e o Dióxido de Cloro (Kelley *et al.*, 1990).

Nesta revisão, serão abordadas com maior ênfase as oxidações utilizando o Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e o Ozônio (O_3), bem como os Processos Oxidativos Avançados (POA), que utilizam o radical hidroxila ($\bullet OH$) como oxidante.

Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio, de acordo com Venkatadri e Peters (*op. cit.*) é um forte oxidante (potencial de oxidação 1,80 V e 0,87 V @ pH 0 e 14, respectivamente) e sua utilização no tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos já está bem consolidada.

Segundo Venkatadri e Peters (*op. cit.*), o tratamento com peróxido de hidrogênio pode reduzir a toxicidade do efluente e aumentar a biodegradabilidade dos compostos orgânicos, que porventura podem inibir o tratamento biológico. Alguns exemplos de orgânicos que podem ser oxidados com H_2O_2 são: nitrobenzeno, anilina, cresóis, monoclorofenóis, diclorofenóis e triclorofenóis. A sua utilização pode também ser feita para remover formaldeído, fenóis, óleos e graxas e sólidos suspensos dos efluentes.

Os principais fatores que afetam o tratamento através do peróxido de hidrogênio são o pH, a temperatura, o tempo de contato, a taxa de aplicação e a reatividade dos compostos. (Venkatadri e Peters, 1993)

A Figura 2.18 apresenta outras utilizações do peróxido de hidrogênio no tratamento de efluentes.

Application	Main Industries	Basic Chemical Equations	Problems Solved by H ₂ O ₂
Odor and Corrosion Control	Sewage treatment plants, pulp and paper mills, textile mills, food processing plants	$SO_4^{2-} \xrightarrow{\text{bacteria}} H_2S$ $H_2S + H_2O_2 \rightarrow S + 2 H_2O$	Health hazard (H ₂ S), concrete deterioration
Oxygen Supply	Sewage treatment plants, food processing plants	$2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$	Peak loads overburdening biological waste treatment; anaerobic conditions in holding tanks and lagoons
Removal of Sulfite (SO ₃ ²⁻)	Oil refineries, photo finishing, paper mills, metal finishers, plating shops	$SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$ $HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow HSO_4^- + H_2O$	High oxygen demand, fish toxicity
Removal of Hypochlorite (OCl ⁻)	Chlorine producers, chlorine processors, wastewater treatment	$OCl^- + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + H_2O + O_2$	Corrosion, formation of chlorinated compounds, fish toxicity
Removal of Nitrite (NO ₂ ⁻)	Hardening shops, metal surface treatment, plating shops	$NO_2^- + H_2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O$	High oxygen demand, nitrosamine formation
Removal of Cyanide (CN ⁻)	Hardening shops, mining, plating shops, steel mills, coking plants, waste incinerator plants, and pyrolysis plants	$CN^- + H_2O_2 \rightarrow OCN^- + H_2O$ $OCN^- + 2 H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{2-}$	Extreme toxicity
Treatment of Photoprocessing Effluent	Film and paper (copy) processors	$SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$ $S_2O_3^{2-} + 4 H_2O_2 \rightarrow 2 SO_4^{2-} + 2 H^+ + 3 H_2O$ (silver precipitates)	High oxygen demand, silver losses
Oxidation of Fe ²⁺ to Fe ³⁺	Iron and steel mills, galvanizing plants, mineral water bottlers	$2 Fe^{2+} + H_2O_2 + 2 H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + 2 H_2O$	pH lowering, iron precipitation
Removal of Formaldehyde (CH ₂ O)	CH ₂ O processing: resin plants, disinfection, etc.	$2 CH_2O + H_2O_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 HCOO^- + H_2 + 2 H_2O$	Toxicity
Removal of Phenols	Refineries, coke and gas plants, resin plants, disinfection operations, aviation	Depends on stoichiometry and type of phenol	Toxicity
Removal of Sulfides (S ²⁻)	Leather producers, refineries, tanneries, metallurgical processes, textile mills	$S^{2-} + 4 H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 4 H_2O$	Toxicity, oxygen demand, odors
Removal of Sulfur Dioxide (SO ₂)	Power plants, ore processing, sulfuric acid production	$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$	Acid rain, emission limits
Removal of Nitrogen Oxides (NO _x)	Power plants, nitric acid users, and producers	$2 NO + 3 H_2O_2 \rightarrow 2 HNO_3 + 2 H_2O$ $2 NO_2 + H_2O_2 \rightarrow 2 HNO_3$	Toxicity, acid rain
Removal of Chlorine (Cl ₂)	Chlorine producers, chlorine processors	$Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow 2 HCl + O_2$	Toxicity
Removal of Hydrogen Sulfide (H ₂ S)	Sewage treatment plants, sulfide users	$H_2S + H_2O_2 \rightarrow S + 2 H_2O$	Extreme toxicity, odors, corrosion
Aseptic Packaging	Food processing plants		Producing and maintaining sterile conditions
De-Inking (Recycling of Wastepaper)	Recycling mills		Yellowing and low brightness of recycled pulp
Replacement of Chlorine and Chlorine Dioxide in Pulp Bleaching	Pulp and paper mills		Chlorinated compounds in effluent, low brightness, long bleaching sequences
Removal of Fat, Oil, Grease, and Suspended Solids	Food processing, pulp and paper mills, and textile mills	$2 H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$ (as fine bubbles)	Meeting COD, COD, and other discharge limits

Figura 2.18: Aplicações do Peróxido de Hidrogênio (Venkatadri e Peters, *op. cit.*)

A oxidação química a partir de peróxido de hidrogênio foi estudada também por Zangeneh *et al.* (2014). Os testes realizados para oxidação de Linear Alquilbenzeno, composto orgânico com fórmula típica C₆H₅C_nH_{2n+1}, utilizado na produção de detergentes líquidos e em pó, indicaram a importância das concentrações de oxidantes utilizadas no tratamento dos efluentes. Conforme apresentado na Figura 2.19, através do incremento da concentração de H₂O₂ até 10 mg/L, a remoção de DQO atinge um valor máximo de 35%. A partir daí, com o incremento da concentração de H₂O₂ até 20 mg/L, observa-se a redução da taxa de remoção de DQO. Segundo Zangeneh, este fenômeno pode ser explicado considerando os dois efeitos opostos do peróxido de hidrogênio na reação de oxidação. Ao aumentar as concentrações de H₂O₂ a partir de um nível baixo, mais

radicais hidroxila encontram-se disponíveis para a oxidação dos poluentes e a taxa de remoção é aumentada. Posteriormente, o incremento das concentrações de H_2O_2 , neste caso a partir de 10 mg/L, faz com que ocorra o desaparecimento dos radicais hidroxila, que dão origem a oxigênio e íons peróxido, conforme as equações (1) e (2), retardando a reação.

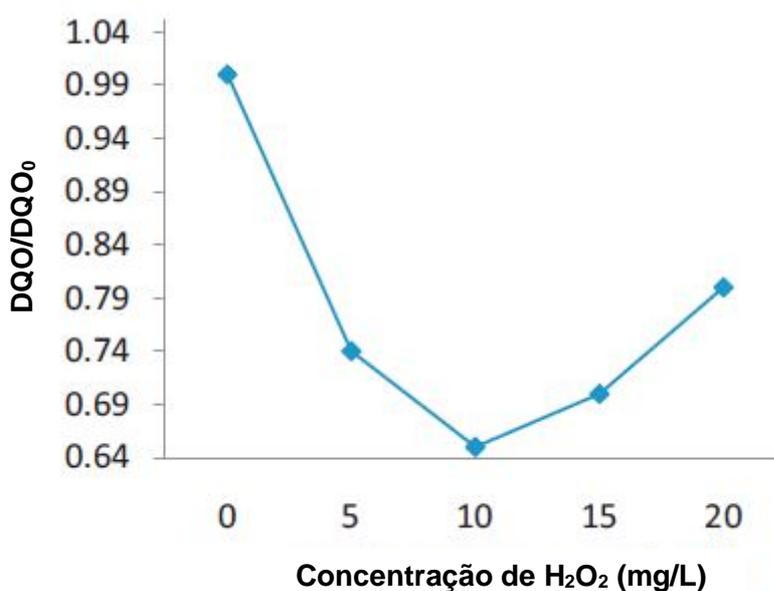
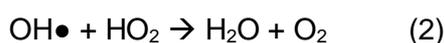
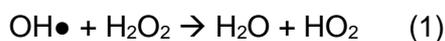


Figura 2.19: Concentração de Peróxido de Hidrogênio vs. Remoção de DQO (adaptado de Zangeneh *et al.*, *op. cit.*)

Em ensaios realizados com efluentes oriundos de uma área de lavagem de um posto de combustíveis, Vasconcelos e Gomes (2009) descrevem reduções dos valores de DQO variando entre 87% e 94%, utilizando apenas Peróxido de Hidrogênio como elemento oxidante. O efluente tratado apresentava valor de DQO inicial de 350 mg/L. Nos ensaios realizados, foi variada a concentração de peróxido de hidrogênio (350 e 700 mg/L) e o pH do meio (2,0, 4,0 e 7,0). Os melhores resultados obtidos foram para a concentração de 350 mg/L de H_2O_2 e para um pH de 4,0.

Ozônio

Segundo Almeida *et al.* (2004), o ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ($E_0 = 2,08 \text{ V}$). O potencial de oxidação do Ozônio é superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como o cloro e o próprio H_2O_2 .

De acordo com Souza *et al.* (2010), a utilização do processo de ozonização no tratamento de efluentes tem crescido bastante nos últimos anos, em função das vantagens associadas ao processo. Além do alto potencial de oxidação do ozônio, o artigo cita também a alta eficiência na decomposição da matéria orgânica, a oxigenação da água e a baixa sensibilidade a mudanças na temperatura. No entanto, é mencionado que, embora o custo tenha decrescido nos últimos anos, o processo ainda apresenta elevado valor.

A maior dificuldade relacionada ao uso do ozônio está associada à sua instabilidade. Segundo Almeida *et al.* (*op. cit.*), o Ozônio possui estabilidade na fase gasosa por aproximadamente 3 segundos e por isso é necessária a sua geração *in situ*, visto que o armazenamento não é possível. A geração do ozônio pode acontecer de diversas maneiras, como por exemplo, através da exposição do Oxigênio (O_2) à luz ultravioleta, pela eletrólise do ácido perclórico ou então por descarga eletroquímica.

Dentre os diferentes processos de produção apresentados, o mais utilizado pelos ozonizadores comerciais, segundo Almeida *et al.* (*op. cit.*), é o que utiliza a descarga elétrica e que é conhecido também como efeito corona, principalmente pelo fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio. Neste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV), e o rendimento varia entre 1 e 4% (m/m) e entre 6 e 14% (m/m) para sistemas alimentados por ar e oxigênio puro, respectivamente.

Segundo Almeida *et al.* (2004), a aplicação do processo de ozonização na remediação do efluente papaleiro tem se mostrado bastante eficiente na descoloração do efluente, na oxidação de compostos refratários, na remoção da toxicidade e no aumento da biodegradabilidade do efluente. É capaz de converter

compostos de alto peso molecular em ácidos orgânicos de reduzida massa molar, além de promover alterações na estrutura química da molécula.

Em relação às condições do meio, estudos realizados por Sevimli e Kinaci (2002) demonstraram que a ozonização de um efluente têxtil em meio alcalino removeu mais eficientemente a cor e a DQO do efluente que em meio ácido, embora a diferença não tenha sido tão significativa. Segundo o estudo, a eficiência de descoloração aumentou de 68 para 75%, enquanto que a remoção da DQO aumentou de 11 para 12%, para meio ácido e alcalino, respectivamente.

Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Outro importante tratamento, que envolve a oxidação química dos contaminantes, é o chamado Processo Oxidativo Avançado, conhecido como POA. Trata-se de um processo bastante estudado atualmente e de alto interesse, em função dos altos potenciais de oxidação envolvidos. Em pesquisa realizada no endereço eletrônico [<http://www.sciencedirect.com>], em 10/07/2014, pelo termo “advanced oxidation processes” foram encontradas 8.172 publicações científicas relacionadas ao assunto.

Todos os processos oxidativos avançados estão relacionados à formação do radical hidroxila, cujo potencial de oxidação é extremamente elevado, conforme citado por Almeida *et al.* (2004), o que o torna mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes. A Figura 2.20, adaptada do site do *Journal of Advanced Oxidation Technologies* apresenta alguns dos exemplos de POA's, todos eles baseados no radical hidroxila.

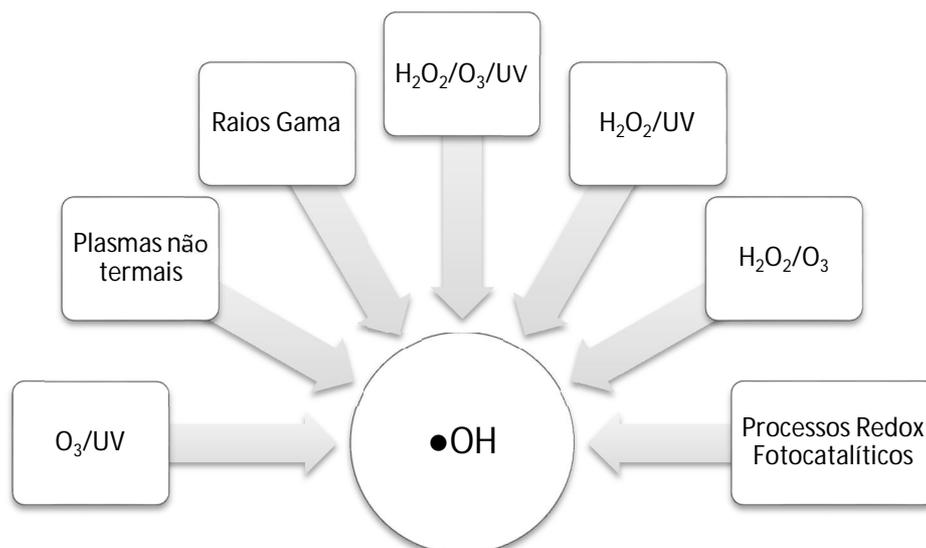


Figura 2.20: Processos Oxidativos Avançados - Radical Hidroxila
(Adaptado de *Journal of Advanced Oxidation Technologies* - <http://www.jaots.net/>)

O potencial de oxidação do radical hidroxila, de 2,8 V, superior ao Peróxido de Hidrogênio e ao Ozônio, quando utilizados na forma simples, é citado também por Venkatadri e Peters (1993). Nos POAs, os compostos orgânicos podem ser completamente mineralizados para gás carbônico e água ou, através de uma decomposição parcial, os poluentes orgânicos não biodegradáveis podem ser transformados em intermediários biodegradáveis. (Zangeneh *et al.*, 2014), facilitando a degradação por meio da combinação com tratamentos biológicos.

Segundo Zangeneh *et al.* (2014), a importância dos POAs está relacionada à alta reatividade e ao alto potencial de oxidação do radical hidroxila, que reage com a matéria orgânica presente no efluente, de forma não seletiva. Na prática, este processo apresenta alta flexibilidade, pois pode ser utilizado individualmente ou de forma combinada, dependendo do problema a ser resolvido.

Existem inúmeros processos oxidativos avançados já relatados e segundo Poyatos *et al.* (2010), estes podem ser divididos em heterogêneos e homogêneos. Os processos homogêneos podem ainda ser divididos entre os processos que necessitam de energia e os que não necessitam, conforme apresentado na Figura 2.21.

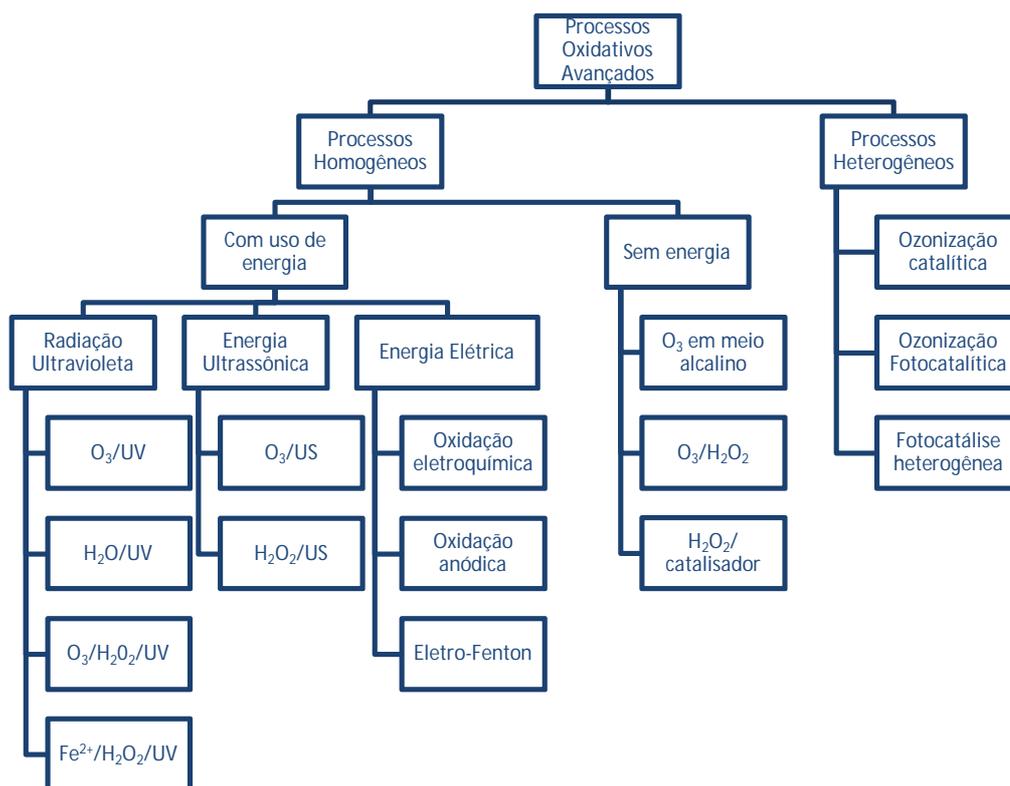


Figura 2.21: Processos Oxidativos Avançados (adaptado de Poyatos *et al.*, *op. cit.*)

O uso da combinação de Ozônio (O_3), Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e Radiação Ultravioleta (UV) é relatado por Zangeneh *et al.* (2014) para tratamento de efluentes de uma indústria de produção de *Linear Alkyl Benzene* (LAB). O LAB é utilizado na produção de detergentes e utiliza como matéria prima benzeno e parafinas. O efluente típico deste tipo de indústria apresenta querosene e derivados de benzeno, com DQO variando entre 300 e 350 mg/L.

Outro exemplo de POA bastante difundido é o Reagente Fenton. Trata-se de um processo homogêneo, sem a utilização de energia, que faz uso de ferro reduzido (Fe^{2+}) para ativar o peróxido de hidrogênio e formar o radical hidroxila. A utilização deste processo está documentada na literatura para tratamento de diversos compostos, entre os quais podemos citar o Benzeno (Zhang *et al.*, 1995), o Tolueno (Choi *et al.*, 2014), surfactantes (Panizza *et al.*, 2013), os PAH's (Kelley *et al.*, 1990) e metilbenzenos, utilizados como solventes (Munoz *et al.*, 2014).

De acordo com Cortez *et al.* (2010), a degradação dos contaminantes através do reagente de Fenton é mais eficiente quando ocorre em pH baixo, ou

seja, em meios ácidos, visto que nessas condições a produção do radical hidroxila é maior. A utilização do reagente de Fenton é relatada também, por Senn *et al.* (2014), para tratamento de efluente de uma indústria de acabamento de metais, com alta concentração de fósforo e elevado valor de DQO.

O uso dos POAs é também apresentado na literatura para tratamento de chorume maduro, proveniente de aterros sanitários. Segundo Cortez *et al.* (2010), nas duas últimas décadas, os POAs têm sido utilizados para eliminar cor, reduzir a carga orgânica e elevar a biodegradabilidade dos contaminantes recalcitrantes no chorume.

A eliminação de cor através de processos oxidativos avançados é mencionada também por Araujo *et al.* (2005), que realizaram ensaios em efluentes têxteis com corantes reativos. Segundo os autores, a indústria têxtil produz efluentes com forte coloração, já que os corantes reativos normalmente utilizados, apesar da boa estabilidade, apresentam baixos níveis de fixação nas fibras e são altamente solúveis em água e, por isso, boa parte é perdida no efluente. Além disso, em função da alta complexidade molecular, esses corantes são resistentes à degradação biológica. Nos ensaios realizados, foi utilizado um processo de fotoclivagem de peróxido de hidrogênio, através de irradiação UV, gerando assim os radicais hidroxila. Os resultados obtidos, além de indicarem a redução das concentrações dos corantes em até 99,8%, mostraram também uma redução do valor de DQO superior a 90%, quando o valor inicial era de cerca de 120 mg/L. Para estes ensaios, foi verificada uma dosagem ótima de peróxido de hidrogênio em torno de 20 mM. Segundo os autores, uma dosagem superior a este valor causa uma diminuição na velocidade da reação, já que o peróxido de hidrogênio em excesso age capturando radicais hidroxila.

Apesar dos exemplos citados tratarem basicamente de efluentes dos processos industriais, a remoção de cor também pode ser necessária em efluentes oriundos de sistemas de remediação instalados em indústrias têxteis que apresentam contaminação da água subterrânea, por conta do armazenamento inadequado dos efluentes gerados ou por conta de vazamentos durante o processo. Na Figura 2.22 são apresentados dois exemplos de amostras de água subterrânea, coletadas em indústrias têxteis no município do Rio de Janeiro, que apresentam a coloração alterada, sendo uma azulada e uma

avermelhada, por conta de presença de corantes utilizados no tingimento dos tecidos.

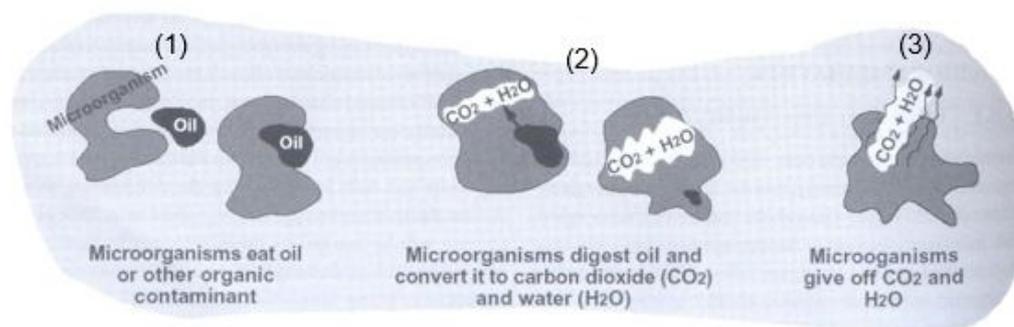


Figura 2.22: Amostras de água subterrânea com coloração alterada (Acervo próprio)

2.4.2. Oxidação e redução biológica

Os processos de tratamento biológico consistem na utilização de micro-organismos, como fungos, bactérias e protozoários, para degradação dos contaminantes. Esses organismos são capazes de, através de seu metabolismo, degradar os contaminantes orgânicos em compostos menos tóxicos ou até mesmo atóxicos, como o gás carbônico e a água, e de imobilizar grande parte dos contaminantes inorgânicos.

A degradação pode ocorrer tanto na presença de oxigênio, quando chamada de degradação aeróbia, quanto em sua ausência, recebendo o nome de degradação anaeróbia. Para o caso da degradação aeróbia, os contaminantes orgânicos são transformados em água e gás carbônico, conforme é mostrado na Figura 2.23, processo este também chamado de Mineralização. Já no caso anaeróbio, o principal produto é metano (CH_4), podendo ser geradas também, pequenas quantidades de gás carbônico (CO_2) e hidrogênio (H_2).



(1) Micro-organismos se alimentam do óleo ou outro contaminante orgânico; (2) Micro-organismos digerem o óleo e o convertem para dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O); (3) Micro-organismos liberam CO₂ e H₂O.

Figura 2.23: Processo de mineralização (Adaptado de Sharma e Reddy, 2004)

Em função de a degradação aeróbia apresentar, na maioria dos casos, uma velocidade mais alta, geralmente é a técnica mais empregada. Para que se otimize a degradação, em diversos processos de tratamento são fornecidas quantidades extras de oxigênio, através de sistemas de aeração.

Além disso, outros fatores também devem ser controlados e ajustados de forma a permitir que os micro-organismos degradem os contaminantes em uma velocidade satisfatória. Entre esses fatores, podemos citar a quantidade de nutrientes, o pH, a temperatura, entre outros.

O pH é um fator importante, ao qual a maioria dos micro-organismos é bastante sensível. Apesar de relatos apontarem para a existência de atividade microbiana em pH abaixo de 1,0 e acima de 11,0, para a grande maioria dos micro-organismos a faixa adequada está entre 6,0 e 8,0.

Ao longo do processo de tratamento, este parâmetro pode sofrer alterações devido à geração de novas substâncias, provenientes da degradação dos contaminantes. Um exemplo disso é a formação de ácido carbônico através da combinação de moléculas de água e do gás carbônico, proveniente da degradação dos compostos orgânicos. A presença desta substância acidifica o meio e pode impedir o desenvolvimento de uma série de micro-organismos.

Em relação à temperatura, segundo Schneider e Billingsley (1990), a atividade microbiana pode ser encontrada em solos e águas com temperatura variando entre 15 °C e 35 °C. Em temperaturas muito abaixo ou muito acima desta faixa, além da redução do metabolismo dos micro-organismos, pode ser verificada a morte dos mesmos.

A taxa de degradação dependerá também da natureza dos contaminantes presentes no efluente. De acordo com a sua estrutura molecular e com os átomos formadores, um contaminante pode ser mais ou menos biodegradável. Em relação a isso, existem algumas generalizações que podem ser feitas de forma a identificar aqueles compostos mais sujeitos a biodegradação. Compostos orgânicos de cadeia aberta (alifáticos), por exemplo, são mais facilmente degradados do que aqueles de cadeia fechada (aromáticos), em função da maior facilidade que os micro-organismos têm em quebrar as ligações entre os átomos. Entretanto, apesar de alguns compostos orgânicos serem mais resistentes, é possível, fornecendo condições melhores aos micro-organismos, estimular a degradação destas substâncias mais persistentes. Isso pode ser obtido através da adição, por exemplo, de nutrientes e de oxigênio. A Tabela 2.4 relaciona alguns contaminantes reconhecidos como biodegradáveis.

Em relação aos agentes biológicos, não são todos os micro-organismos que são capazes de degradar determinado tipo de contaminante e, em função disso, em um processo de tratamento, deve se realizar um estudo, antes da adoção deste tipo de técnica, de forma a verificar se a mesma é viável. Caso necessário, a quantidade desses micro-organismos pode também ser aumentada, através do isolamento de indivíduos em laboratório, para criação e posterior introdução no meio. A Tabela 2.5 e a Tabela 2.6 apresentam, respectivamente, alguns micro-organismos conhecidos, capazes de degradar hidrocarbonetos de cadeias longas e hidrocarbonetos aromáticos.

Tabela 2.4: Contaminantes reconhecidos como biodegradáveis

Acenaftileno	Criseno	Lindano
Acenafteno	DDT	2-metil naftaleno
Acetona	Dibenzo(a,h)antraceno	Metilmetacrilato
Ácido Benzóico	Diclorobenzeno	Naftaleno
Acrilonitrila	Dicloroetano	Nitroglicerina
Antraceno	Dicloroetileno	Nonano
Atrazina	Dioxano	Octano
Benzeno	Dioxina	P-cresol
Benzo(a)antraceno	Dodecano	Pentaclorofenol
Benzo(a)pireno	Estireno	Pireno
Benzo(g,h,i)perileno	Etilbenzeno	Pristano
Benzo(k)fluoranteno	Etil glicol	Tetracloroetileno
Bifenilas Policloradas*	Fenantreno	Tetracloroeto de carbono
Butanol	Fenol	1,1,1-tricloroetano
Clordano	Fitano	Tricloroetileno
Cloreto de Metileno	Fluoranteno	Trideceno
Cloreto de Vinila	Indeno(1,2,3)pireno	Trinitrotolueno
Clorofórmio	Isopropil acetato	Xileno

Fonte: Adaptado de Schneider e Billingsley, 1990; *alguns compostos

Tabela 2.5: Organismos capazes de degradar hidrocarbonetos de cadeia longa

Acinetobacter calcoaceticus	Mycobacterium parafficum
Arthrobacter paraffineus	Mucobaterium smegmatis
Arthrobacter simplex	Nocardia petrooleophila
Candida lipolyticum	P. aeruginosa
Cephalosporium roseum	Pseudomonas fluorescens
Corynebacterium glutamicum	Torulopsis colliculosa
Flavobacterium species	

Fonte: Adaptado de Schneider e Billingsley, *op cit.*

Tabela 2.6: Organismos capazes de degradar hidrocarbonetos aromáticos

Acinetobacter species	Neurospora
Agrobacterium species	Nocardia
Alcaligenes species	Phanerochaete chrysosporium
Aspergillus	Pseudomonas acidovorans
Azotobacter species	Pseudomonas putida
Bacillus species	Pseudomonas testosteroni
Bradyrhizobium	Rhizobium
Candida	Rhodotorula
Moraxella	Trichosporon

Fonte: Adaptado de Schneider e Billingsley, *op cit.*; *alguns compostos

Uma das formas de se promover o tratamento biológico do efluente é através do uso de lodo ativado, que consiste em biomassa produzida pelo crescimento de organismos durante o processo de aeração do esgoto sanitário. O material recebe o nome de ativado em função da alta quantidade de bactérias e protozoários nas partículas, as quais podem ser utilizadas para degradação de matéria orgânica, com diferentes objetivos.

O uso de lodo ativado é descrito por Ledakowicz *et al.* (2001), que realizaram ensaios de tratabilidade com efluentes têxteis com DQO na faixa de 2154 mg/L. Neste processo, o lodo ativado foi coletado de uma estação de tratamento de efluentes em operação e os micro-organismos foram previamente aclimatados às altas concentrações de compostos presentes no efluente através da adição gradativa do mesmo.

Vale ressaltar que alguns metais pesados, presentes em efluentes que contêm principalmente resíduos de tintas e corantes, podem inibir o processo biológico de tratamento através da utilização de lodo ativado, conforme mencionado por Tammaro *et al.* (2014). Essa dificuldade pode ser superada, segundo os autores, através, por exemplo, da adsorção destes elementos com carvão ativado, como um pré-tratamento.

Além da utilização do carvão ativado, alguns processos de oxidação química também podem ser combinados com a degradação biológica, de forma a aumentar a eficiência do tratamento, conforme será apresentado no item a seguir.

2.4.3. Técnicas combinadas

De acordo com Mansour *et al.* (2014), em função do alto custo operacional associado aos POA, o que pode se estender também aos processos de oxidação simples, a combinação de processos químicos e biológicos para tratamento de contaminantes em efluentes já foi sugerida por outros autores, como Scott e Ollis, 1995, 1997; e Oller *et al.* (2011). Segundo Venkatadri e Peters (1993), a utilização de técnicas de oxidação química para tratamento de águas subterrâneas com baixas concentrações de contaminantes orgânicos perigosos pode acontecer como pré-tratamento, antes de tratamentos biológicos de efluentes muito carregados, como tratamento de efluentes contendo contaminantes de difícil

degradação biológica ou então como pós-tratamento, após tratamentos biológicos, visando reduzir a toxicidade do efluente.

Na década de 90, segundo Ledakowicz *et al.* (2001), uma nova abordagem da aplicabilidade dos processos de oxidação química e biológica passou a ser utilizada. Ao invés de aplicados separadamente, estes processos deveriam ser utilizados de forma integrada, o que acarretaria em um uso mais eficiente dos oxidantes químicos, aliado a uma redução do efeito de compostos tóxicos ou inibitórios nos biorreatores. No entanto, a utilização da combinação das técnicas é descrita na literatura já em 1978. Segundo Narkis e Schneider-Rotel (1978), em testes realizados para avaliar as condições que influenciam a eficiência do ozônio em remover a matéria orgânica de um efluente, foi verificado que, mesmo em condições favoráveis seria muito caro tentar destruir toda a matéria orgânica apenas através da ozonização. O estudo menciona que o ozônio poderia ser usado para converter a matéria orgânica persistente em compostos biodegradáveis, que poderiam então ser tratados pela atividade biológica em colunas de carvão ativado. O aumento da biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes, através da utilização de POA como pré-tratamento, é citado também por De La Rochebrochard D'Auzay, 2007 e Poyatos *et al.* (2010).

Em relação aos processos oxidativos avançados, como pré-tratamento, antecedendo o tratamento biológico, diversas metodologias já foram testadas, incluindo: UV/H₂O₂ e UV/O₃ (Ledakowicz *et al.*, 2001), Foto-Fenton (Farré *et al.*, 2008 e Dominguez *et al.*, 2005), Fotocatálise (Parra *et al.*, 2002) e Eletro-Fenton (Lin and Chang, 2000; Khoufi *et al.*, 2006).

A combinação da oxidação química com processos biológicos também é recomendada por Almeida *et al.* (2004). O estudo relaciona a toxicidade dos efluentes industriais com a presença de compostos recalcitrantes, que não são biodegradados pelos organismos naturalmente presentes em sistemas de tratamento biológicos. Com o lançamento destes efluentes nos corpos aquáticos, em função do efeito de acumulação, os contaminantes podem atingir concentrações superiores às doses letais, levando os organismos ao óbito. O estudo menciona então a utilização do ozônio e dos processos oxidativos avançados (POA) associados, combinando o seu uso com luz ultravioleta (UV), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e óxido de titânio (TiO₂), como alternativa para o tratamento de tais compostos. Em testes realizados em efluentes têxteis, por

exemplo, foi verificado que a ozonização foi capaz de aumentar a biodegradabilidade do efluente (expressa como a razão DBO/DQO) de 0,58 para 0,62 e 0,75, após tratamento com doses de ozônio correspondentes a 12 e 111 mg/L de O₃, respectivamente.