

PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES DE PROCESSOS TÉRMICOS PARA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

Ellen Caroline Puglia LEITE

Mirian Chieko SHINZATO

Juliana Gardenalli de FREITAS

RESUMO

Processos térmicos têm sido cada vez mais aplicados mundialmente para a remediação de áreas contaminadas. O tratamento térmico, *in situ* ou *ex situ*, baseia-se na elevação da temperatura do solo e da água subterrânea visando a degradação do contaminante ou a sua transferência para a fase vapor, facilitando sua extração. Existem diversas formas de aquecimento, sendo a condução de calor, o aquecimento por resistência elétrica e a injeção de vapor os métodos mais utilizados. A remediação térmica pode ser utilizada em áreas com concentrações elevadas de contaminantes dissolvidos e até mesmo em fase separada (NAPLs), além de ser aplicável em diferentes litologias. Apesar do seu potencial de utilização, no Brasil essa técnica ainda é pouco estudada e aplicada. Dessa forma, o presente trabalho apresenta uma análise das diversas técnicas de remediação por processos térmicos, suas aplicações, vantagens e desvantagens, assim como um panorama de sua utilização em nível nacional.

Palavras-chave: Remediação térmica; NAPL; Áreas contaminadas; Água subterrânea; Solo.

ABSTRACT

PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF THERMAL PROCESSES TO THE REMEDIATION OF CONTAMINATED SITES. The Thermal Remediation technique has been widely applied all over the world for the remediation of contaminated sites. *In situ* or *ex situ* thermal treatment is based on the elevation of the soil and groundwater temperature, aiming to degrade or transfer the contaminants to the vapor phase, allowing their extraction. There are many ways to apply heat to the subsurface and the main techniques used nowadays are thermal conduction heating, electrical resistance heating and steam injection. Thermal remediation can be applied to sites with high contaminant concentrations or even to non-aqueous phase liquids (NAPL), as well as to a variety of lithotypes. Despite its remediation potential, thermal treatment of contaminated sites is still little studied or applied in Brazil. Therefore, this research presents an analysis of the techniques associated with thermal remediation, their applications, advantages and disadvantages, and an overview of their application nationwide.

Keywords: Thermal remediation; NAPL; Contaminated sites; Groundwater; Soil.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente subterrâneo é considerada um problema ambiental desde os anos 1970 e 1980, quando diversos casos de contaminação chamaram a atenção da sociedade e de governos em países como o Japão, a Holanda e os Estados Unidos (BRANDON 2013). No início, esses casos foram tratados como incidentes raros, porém, o número de áreas identificadas com contaminação cresceu rapidamente. Os diferentes tipos de impacto dessas áreas na população, como riscos à saúde e perdas econômicas, levaram à elaboração de normas e legislações visando a proteção e recuperação do ambiente subterrâneo (BRANDON 2013). No Brasil, até o ano de 2014, havia mais de 12 mil áreas contaminadas e estimava-se que mais de 34 milhões de pessoas estavam expostas aos riscos associados a essas áreas (BRASIL 2014).

Diversas técnicas baseadas em processos físicos, químicos e biológicos foram desenvolvidas para a remediação dessas áreas. Uma das técnicas que vem crescendo em número de aplicações é a remediação através de processos térmicos, conhecida como remediação térmica (*Thermal Remediation*), que consiste na elevação da temperatura do solo e da água subterrânea com o objetivo de aumentar a taxa de remoção ou promover a destruição dos contaminantes. A remediação por processos térmicos pode ser classificada como *in situ* (ISTR ou ISTT) ou *ex situ* (ESTT), sendo a principal diferença entre elas o local onde a matriz contaminada é tratada. Nos processos *in situ*, o aquecimento ocorre diretamente em subsuperfície, enquanto nos processos *ex situ* o solo é removido e tratado em células ou outros dispositivos de tratamento. A escolha da técnica a ser empregada depende das características dos contaminantes, principalmente da temperatura de ebulição, e das características do meio, como geologia e hidrogeologia (USEPA 1991, FRIIS 2006, USACE 2009, MORAES *et al.* 2014).

Muitos dos processos de remediação térmica têm sua origem na indústria do petróleo, como é o caso da Injeção de Vapores (SEE – *Steam-Enhanced Extraction*) e o Aquecimento por Resistência Elétrica (ERH – *Electrical Resistance Heating*) (STROO *et al.* 2010, USACE 2014). A primeira aplicação de processos térmicos para a remediação foi através da Injeção de Vapores, em 1986, na Holanda (STROO *et al.* 2010, USACE 2014). Em seguida, foram documentadas as primeiras aplicações do Aquecimento por Radio Frequência (RFH – *Radio Frequency Heating*) em 1989 e o desen-

volvimento da ERH, entre os anos de 1988 e 1992 nos Estados Unidos (USACE 2014). As tecnologias *ex situ* também tiveram início no final da década de 1980, com o tratamento do solo em pilhas, aplicando-se a condução de calor para a remediação (KESSEL 2014).

Atualmente, a remediação térmica vem sendo amplamente utilizada em várias partes do mundo. Nos Estados Unidos essa técnica chegou a ser aplicada em 18% das áreas contaminadas nos anos 2000 (USEPA 2000), enquanto na China, 16% dos projetos de tratamento de solo contaminado foram realizados por dessorção térmica (MA *et al.* 2018). No Brasil, essa técnica ainda é pouco aplicada, sendo que, no Estado de São Paulo, de um total de 3.710 áreas contaminadas em processo de remediação ou já remediadas, somente em 7 áreas foram utilizadas técnicas de remediação térmica, ou seja, menos de 1% do total (CETESB 2019). Parte disso se deve ao alto custo da energia elétrica no Brasil, que em 2013 era maior do que em diversos estados dos Estados Unidos, como Illinois, Texas, Califórnia e Nova Iorque, além de países como Argentina, Rússia, Noruega, Coreia do Sul, Suécia, Indonésia, Finlândia e México (CASTRO *et al.* 2017).

Dessa forma, essa revisão busca consolidar e disseminar conhecimentos sobre a tecnologia, discutindo seus princípios de funcionamento, suas principais aplicações, tanto *in situ* quanto *ex situ*, apresentar estudos de caso nacionais e internacionais e discutir as suas vantagens e desvantagens.

2 MECANISMOS DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES PELA TEMPERATURA

Os processos de remediação térmica podem promover tanto a remoção quanto a destruição dos contaminantes. O tipo de mecanismo e o desempenho das técnicas de remediação térmica dependem diretamente das características dos contaminantes, que podem ser orgânicos ou inorgânicos. Dentre os contaminantes orgânicos estão os combustíveis, solventes, tintas, colas e adesivos, produtos farmacêuticos, compostos perfluorados (presentes em retardantes de chama), pesticidas e herbicidas (WANG *et al.* 2013, KURWADKAR 2019). Os contaminantes orgânicos podem ser classificados em compostos orgânicos voláteis (COV ou VOC, do inglês *Volatile Organic Compounds*) e semivoláteis (SVOC – *Semi-Volatile Organic Compounds*). Os VOCs altamente voláteis começam a entrar em ebulição em temperaturas entre 50 e 100 °C, os de-

mais volatilizam até temperaturas de 240 a 260 °C, enquanto os SVOCs apresentam temperatura inicial de ebulição entre 240 a 260 °C e final entre 380 a 400 °C (OMS 1989, HODGSON *et al* 1994). Entre os contaminantes inorgânicos destacam-se os metais, fosfatos e nitratos, sendo a maior parte da contaminação por essas substâncias ocasionadas por processos industriais (BORAH *et al.* 2020).

A volatilização é um dos principais mecanismos de remoção de contaminantes na remediação térmica, principalmente para compostos voláteis, sendo em geral mais significativa que os mecanismos de destruição de massa (SUTHERSAN 1999, DUNNIVANT & ANDERS 2006, STROO *et al.* 2012). Desta forma, este processo não envolve a destruição da substância, apenas sua transferência de massa para a fase vapor, que deverá ser extraída e tratada posteriormente. A volatilização do contaminante líquido pode ocorrer pela elevação da temperatura até seu ponto de ebulição, transformando-o em vapor. Quando a temperatura de ebulição não é atingida, a elevação da temperatura pode promover um aumento da taxa de volatilização. A figura 1 apresenta a distribuição da temperatura de ebulição de diversas classes de compostos, baseando-se nas substâncias presentes na Resolução CONAMA nº 420/2009.

Duas propriedades relacionadas ao processo de volatilização são a pressão de vapor e a constante de Henry (H), que indicam a tendência de uma substância volatilizar e particionar para a fase vapor (SUTHERSAN 1999, DUNNIVANT & ANDERS 2006). A pressão de vapor aumenta proporcionalmente com a temperatura (STIMSON

1969, SUTHERSAN 1999, GOEL *et al.* 2007). A constante de Henry tende a aumentar em temperaturas mais baixas, atingindo um valor máximo a partir da qual passa a cair conforme o aumento da temperatura. Para o tricloroeteno (TCE), por exemplo, a temperatura na qual H assume seu valor máximo é de 95 °C (DUNNIVANT & ANDERS 2006, SMITH & HARVEY 2007, COLOMBANO *et al.* 2020). Portanto, de forma geral, um aumento da temperatura resulta em maiores taxas de volatilização (FRIIS *et al.* 2005).

O aumento da temperatura também resulta no aumento da solubilidade para grande parte dos contaminantes orgânicos, mas alguns, como o MTBE (éter metil terc-butilico), apresentam uma diminuição da solubilidade (HORST *et al.* 2018). A solubilidade do tetracloroeteno (PCE), por exemplo, tem aumento superior a 1200% para um aumento de temperatura até 161 °C (COLOMBANO *et al.* 2020). O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), indicador da hidrofobicidade de um contaminante, sofre uma redução com o aumento da temperatura, de magnitude variável de acordo com o tipo de composto (HULSCHER & CONERLISSSEN 1996, COLOMBANO *et al.* 2020). A solubilidade e o K_{ow} estão diretamente associados à sorção do contaminante no meio; dessa forma, em temperaturas maiores os contaminantes tendem a ser menos retidos por sorção, sendo mais facilmente removidos do solo (BAHADUR *et al.* 1997, TSE & LO 2002, BORRIRUKWISITSAK *et al.* 2012, HILLER & ŠEBESTA 2017). Assim como a solubilidade, a taxa de difusão molecular

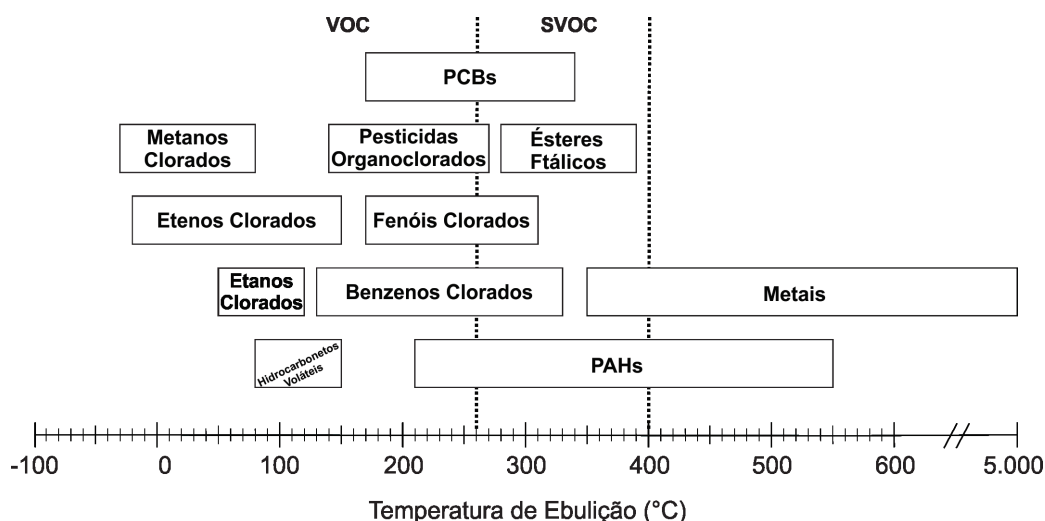


FIGURA 1 – Faixas da temperatura de ebulição para diferentes classes de contaminantes.

também aumenta com a temperatura, devido ao aumento da energia cinética das moléculas, favorecendo o transporte dos contaminantes dissolvidos (SCHWARZENBACH *et al.* 2002).

Além da partição, também são alteradas outras características como a viscosidade e a tensão interfacial entre a água subterrânea e o contaminante em fase separada (NAPL – *Non-aqueous phase liquid*) (JENNINGS 1967, OKOYE & HAYATDAVOUDI 1990, HULSCHER & CORNELISSEN 1996). De acordo com ANDRADE (1930), GRIFFING *et al.* (1954) e SWAIN *et al.* (2001), a viscosidade de fluidos tende a diminuir com o aumento da temperatura, tornando o NAPL mais móvel (NEWELL *et al.* 1995). Da mesma forma, com o aumento da temperatura, a tensão interfacial tende a sofrer uma pequena redução, também resultando em um aumento da mobilidade do NAPL (DAVIS & LIEN 1993, NEWELL *et al.* 1995, HERON *et al.* 2005, STROO *et al.* 2012).

A biodegradação dos contaminantes também pode ser favorecida com o aumento da temperatura, durante ou após o processo de remediação (HERON *et al.* 2005). O aquecimento do solo em baixas temperaturas (aproximadamente 70 °C) pode favorecer as taxas de biodegradação de contaminantes como organoclorados e hidrocarbonetos de petróleo (HERON *et al.* 2005, HORST *et al.* 2018).

A decomposição térmica, principal mecanismo de destruição dos contaminantes, pode ocorrer a partir da degradação oxidativa, na presença de oxigênio (GOGLEV & NEIMAN 1968, IZDEBSKA 2016). Na degradação térmica oxidativa, as moléculas e ligações químicas dos compostos são destruídas através da ação de radicais livres, formados a partir da interação do oxigênio com o calor gerado pelas altas temperaturas (IZDEBSKA 2016, CRAWFORD & QUINN 2017). A decomposição térmica também pode acontecer por meio da pirólise, que difere da degradação térmica oxidativa por ocorrer sem a presença de oxigênio, em uma atmosfera inerte (BARIK 2019, RUAN *et al.* 2019). A pirólise ocorre em temperaturas que variam entre 300 e 1.000 °C e pode gerar como produtos finais, gases, sólidos e líquidos, resultado da quebra das moléculas (BARIK 2019, RUAN *et al.* 2019). Outro mecanismo capaz de degradar os contaminantes é a hidrólise, que consiste na decomposição por meio da dissolução ou de reações com a água, levando inclusive à mineralização dos contaminantes. Este mecanismo é potencializado com o aumento da temperatura, sendo capaz de reduzir

a meia vida de compostos como o clorofórmio, de 294 dias (80 °C) para 4 dias em temperaturas de 120 °C (USACE 2009, HORST *et al.* 2018).

Em temperaturas elevadas também pode ocorrer a estabilização e/ou imobilização dos contaminantes. Na vitrificação, por exemplo, o solo ou resíduo contaminado é aquecido até a formação de uma fase homogênea líquida, que é rapidamente resfriada para a formação de uma estrutura vítrea e amorfa (CHANDLER *et al.* 1997, VIENNA 2010). Os contaminantes podem ser imobilizados por dois mecanismos: (1) ligando-se à matriz vítrea, por exemplo, por meio de ligações covalentes com os átomos de oxigênio presentes na rede de silício (componente majoritário das matrizes); (2) sendo encapsulados sem interagir quimicamente com a matriz, ou seja, estando envoltos por uma camada de material vítreo que protege o contaminante de ataques químicos e de possível liberação do produto fundido (CHANDLER *et al.* 1997). A alta estabilidade do produto final obtido após a vitrificação garante que a técnica possa ser utilizada no tratamento de resíduos perigosos e nucleares, por exemplo.

3 TÉCNICAS DE AQUECIMENTO

3.1 Remediação térmica in situ (ISTR ou ISTT)

A remediação térmica in situ consiste na transferência de calor para a subsuperfície. Essa transferência pode ser feita através de diversos mecanismos, como a condução direta de calor (*Thermal Conduction Heating* - TCH), o aquecimento por resistência elétrica ou a injeção de vapores, que se apresentam como os três principais mecanismos associados à ISTR (USACE 2009; DING *et al.* 2019). Além destes, a ISTR pode ser aplicada através do aquecimento elétrico para vitrificação (*in situ Vitrification* - ISV), do aquecimento por radiofrequência e da combustão lenta (*Smoldering Combustion*). De forma geral, as técnicas de remediação térmica in situ são utilizadas em conjunto com sistemas de extração de vapores e, em alguns casos, também se faz necessária a recuperação da água gerada no processo de remediação, como é o caso da injeção de vapores (SUTHERSAN 1999, USACE 2009).

3.1.1 Aquecimento por condução térmica (TCH)

Uma das técnicas de remediação térmica mais importante é a de aquecimento por condução

térmica (TCH). A técnica consiste na aplicação simultânea de calor e vácuo em subsuperfície através de mantas de calor ou poços de aquecimento e vácuo. A operação do sistema ocorre em temperaturas máximas que podem variar de 540 a 900 °C, sendo capaz de degradar uma ampla série de compostos orgânicos (STEGEMEIER & VINEGAR 2001, BAKER & HERON 2004, USACE 2014).

As mantas térmicas são aplicadas em áreas onde a contaminação não atingiu profundidades superiores a 1 m, sendo em geral instaladas cobrindo toda a extensão da contaminação. Segundo STEGEMEIER & VINEGAR (2001), o processo de TCH através de mantas térmicas (*Thermal Blankets*) consiste, basicamente, em sistema de aquecedores acoplados a um forno contínuo e uma camada isolante para reduzir as perdas de calor. O calor gerado pelos aquecedores é difundido pelo solo, aquecendo e mobilizando os contaminantes, enquanto o vapor é coletado por meio de sistema de vácuo (IBEN *et al.* 1996).

A condução de calor também pode ser aplicada em maiores profundidades através de poços verticais de aquecimento (*Thermal Wells*) (BAKER & HERON 2004). Esses poços consistem em um tubo, geralmente de aço inoxidável, com o elemento responsável pelo aquecimento suspenso em seu interior, posicionado diretamente no solo (poço de aquecimento), ou dentro de um tubo ranhurado. Os poços são responsáveis por aquecer o solo a seu redor e coletar os vapores gerados pelo processo de

remediação (USACE 2014). Geralmente esses poços são posicionados nas porções mais contaminadas da área a ser remediada, de forma triangular, formando hexágonos, onde no centro de cada hexágono são instalados poços de aquecimento e vácuo, em geral, na proporção de 2 poços de aquecimento para 1 de vácuo/aquecimento, visando a captura do vapor gerado nas áreas adjacentes à aplicação de calor (Figura 2) (USACE 2014).

Conforme o solo é aquecido são formadas três zonas (BAKER & HERON 2004) (Figura 3): I) zona seca de condução, onde a água dos poros do solo é vaporizada e o calor é conduzido de forma radial através dos poços de aquecimento; II) zona de convecção, onde ocorre variação de saturação da água, que mantém temperaturas constantes próximas ao seu ponto de ebulição (sua extensão varia de acordo com as características do solo); III) zona saturada, que se forma mais distante dos poços de aquecimento, onde o vapor é condensado enquanto a água aquecida e a condução térmica promovem o aquecimento das regiões (BAKER & HERON 2004).

Nos dois tipos de aplicações (com mantas ou poços), os contaminantes podem ser removidos ou destruídos através de diversos mecanismos que envolvem volatilização, oxidação e pirólise. Esses processos de destruição de massa podem ocorrer enquanto o contaminante passa através do solo aquecido e próximo aos poços de aquecimento, antes de chegar aos poços de extração. Alguns

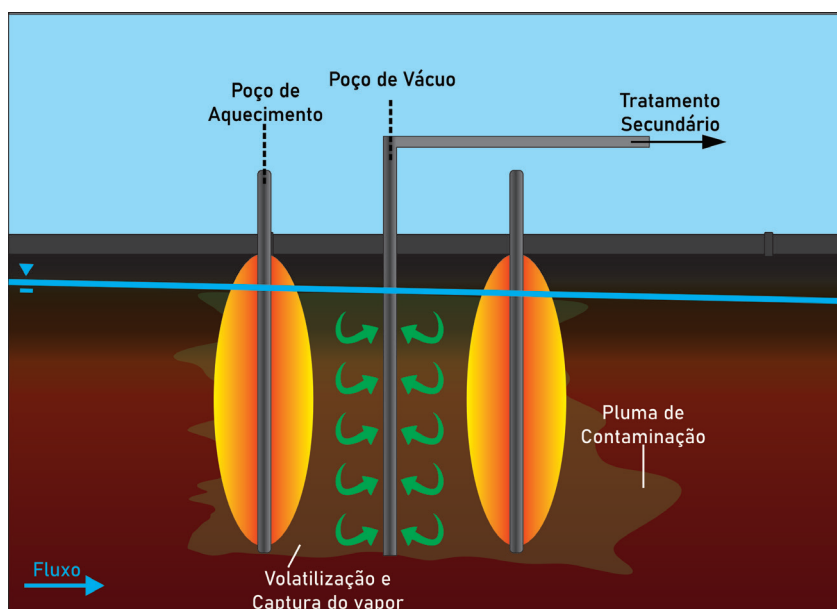


FIGURA 2 – Funcionamento da técnica de condução de calor.

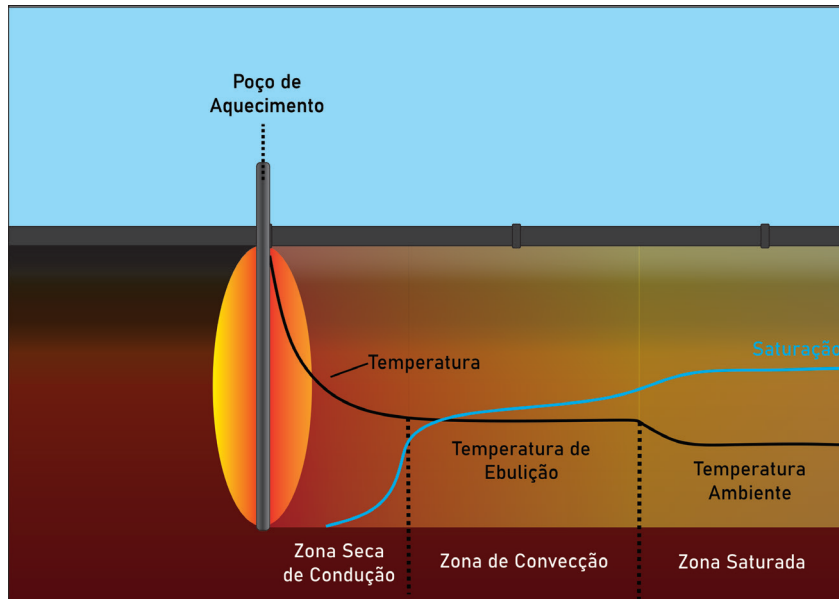


FIGURA 3 – Zonas de aquecimento formadas pela técnica de condução de calor e perfis de temperatura e saturação de água.

contaminantes podem não ser totalmente degradados, sendo removidos na fase vapor. Dessa forma, a TCH está sempre associada a um sistema de controle de qualidade de ar, localizado acima da superfície (STEGEMEIER & VINEGAR 2001, USACE 2014).

Estudos têm demonstrado a alta eficiência dessa técnica na remoção dos compostos de interesse. IBEN *et al.* (1996) conseguiram reduzir concentrações de bifenilas policloradas (PCBs) de 2.000 ppm para menos de 2 ppm em 24 h de aquecimento, com temperaturas médias de 815 °C a 925 °C através da aplicação de mantas térmicas. De acordo com um levantamento realizado por BAKER *et al.* (2014), após a aplicação da TCH, as concentrações de dioxina presente no solo de quatro áreas sofreram redução de 96% a 99%. A remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH ou HAP) de uma extensa área utilizando essa técnica foi reportada por BAKER *et al.* (2007). A área em questão apresentava solo silteoso com contaminação atingindo profundidade máxima de 32 m. A temperatura de aquecimento utilizada variou entre 300 °C e 335 °C e a taxa de remoção dos contaminantes do solo foi de 99% (atingindo as metas de remediação calculadas para a área).

A principal vantagem da técnica de condução de calor é sua ampla gama de aplicações, podendo ser utilizada para remoção de compostos como PCBs, pesticidas, PAHs, mercúrio, dioxinas, solventes clorados e hidrocarbonetos em altas concen-

trações (áreas fonte). Pode ser aplicada em solos heterogêneos, em contaminações superficiais ou profundas, nas zonas saturada ou não-saturada, em solos pouco permeáveis ou em meios fraturados. A necessidade de aplicação de um pós tratamento para determinados contaminantes pode ser considerada uma desvantagem da técnica.

3.1.2 Aquecimento por resistência elétrica (ERH)

Diferentemente da condução de calor, o aquecimento por resistência elétrica é uma técnica que se baseia no aquecimento do solo e da água subterrânea através da passagem de corrente elétrica. Para isso são instalados eletrodos, que podem ser tubos de aço, placas de cobre ou até estacas pranchas, posicionados em três ou seis fases formando um triângulo ou um hexágono, respectivamente (KINGSTON *et al.* 2010). A posição dos eletrodos também pode variar de acordo com as características da área a ser remediada, sendo geralmente instalados em regiões de menor permeabilidade. Como o aquecimento ocorre pela passagem de corrente elétrica, zonas mais eletricamente condutivas do solo, como aquelas com texturas argilosas e silteosas, são aquecidas primeiro, de forma mais eficiente (GAVASKAR *et al.* 2007, USACE 2009, COLOMBANO *et al.* 2020). Geralmente o meio é aquecido até a temperatura de ebulição da água, sendo eficaz na remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos voláteis e alguns semivoláteis, podendo ser aplicada também para a remoção

de DNAPLs (*Dense non-aqueous phase liquids* – compostos mais densos que a água) (GAVASKAR *et al.* 2007, USACE 2009, COLOMBANO *et al.* 2020).

De acordo com GLAUGLITZ *et al.* (1994) e GAVASKAR *et al.* (2007), o principal mecanismo de remoção dos contaminantes pela técnica de aquecimento por resistência elétrica é a volatilização. Além do vapor, a água subterrânea com contaminantes também pode ser recuperada pelo sistema de extração.

A eficiência dessa técnica foi demonstrada em diversos estudos de caso. MORGENSTERN *et al.* (2007) avaliaram a aplicação de ERH em uma área contaminada por solventes clorados. O aquecimento ocorreu durante 60 dias na zona vadosa, com profundidade máxima de 18 m e atingindo temperaturas de 150 °C. Após o período de operação do sistema, foi calculada uma taxa de remoção de TCE de 99,4%. Em escala laboratorial, HAN *et al.* (2020) estudaram a eficiência de remoção de PAHs utilizando a técnica de ERH. Foram utilizadas amostras de solo coletadas em campo e contaminadas sinteticamente com 16 compostos. Os resultados indicaram que a umidade é um parâmetro essencial na aplicação de técnica de ERH, limitando o aquecimento do solo. A salinidade também foi importante para o aquecimento: quanto maior a salinidade, maior foi a temperatura alcançada, sendo mantida por mais tempo. A quantificação dos PAHs após a remediação indicou que a remoção foi mais eficiente em compostos cuja temperatura de ebulição é menor e que apresentam menos anéis benzênicos. Os autores concluíram que a remoção dos contaminantes ocorreu pela volatilização da água e ebulição dos contaminantes com a água. Também foi observado que as baixas temperaturas (100 °C) empregadas no processo não afetaram as características do solo.

As principais vantagens associadas ao uso de ERH são o tempo de remediação, a não necessidade de uso de produtos químicos e a possibilidade de aplicação em solos heterogêneos, com baixa permeabilidade e em áreas fonte. Também pode ser utilizada para facilitar a remoção de fases separadas. Assim como na técnica de aquecimento por condução de calor, a eficiência da remediação depende da umidade do solo e do fluxo de água subterrânea. A condutividade elétrica do solo também pode afetar a eficiência da técnica, que também apresenta como desvantagens o alto consumo de energia e a necessidade do tratamento dos vapores gerados no processo.

3.1.3 Injeção de vapores (SEE)

A técnica de remediação por injeção de vapores tem sua origem na indústria do petróleo, onde era utilizada para recuperar óleo confinado em grandes profundidades (USACE 2009). De forma análoga às aplicações petrolíferas para remediação ambiental, a técnica geralmente é utilizada em condições não confinadas e em baixas profundidades e os contaminantes são removidos através de mecanismos como gradientes de pressão, redução da viscosidade e redução da pressão de vapor (USACE 2009).

Assim como na TCH, a remediação por injeção de vapores funciona a partir da transferência do calor do vapor para o meio ao redor do poço de injeção, formando três zonas distintas de temperatura, conforme a distância do poço de injeção aumenta (DAVIS 1998, STEPHENSON *et al.* 2006, DING *et al.* 2019). A princípio, o vapor injetado aquece o poço de injeção e o meio ao seu redor e, à medida que o vapor migra, ele é condensado devido à transferência de calor para o meio poroso, ocorrendo um deslocamento da água do meio conforme mais vapor é injetado. Quando o solo atinge a temperatura de injeção, o vapor passa a adentrar o meio poroso e deslocar a água quente (resultado da condensação do vapor e a água fria do aquífero) que, posteriormente, encontra a região contaminada. Dessa forma, a água fria remove dos poros do solo a fase móvel do contaminante, enquanto a água quente reduz a viscosidade do contaminante em fase separada, tornando-o mais móvel e diminuindo sua saturação residual. Quando o vapor atinge o contaminante, a recuperação dos VOCs e SVOCs ocorre por meio da volatilização, evaporação e destilação a vapor, através de um poço de extração que remove as fases aquosa e vapor (DAVIS 1998, STEPHENSON *et al.* 2006, DING *et al.* 2019).

A figura 4 apresenta uma representação esquemática da remediação por injeção de vapores. Nessa técnica formam-se três zonas de temperatura: Zona 1 – zona de temperatura do vapor, mais próxima do poço de injeção e com temperatura próxima à do vapor; Zona 2 – zona de temperatura variável, onde ocorre a condensação do vapor e a evaporação dos contaminantes; e Zona 3 – zona de temperatura ambiente, mais distante do poço de injeção, que corresponde à região saturada em água e à fase mobilizada do contaminante (DAVIS 1998, DING *et al.* 2019).

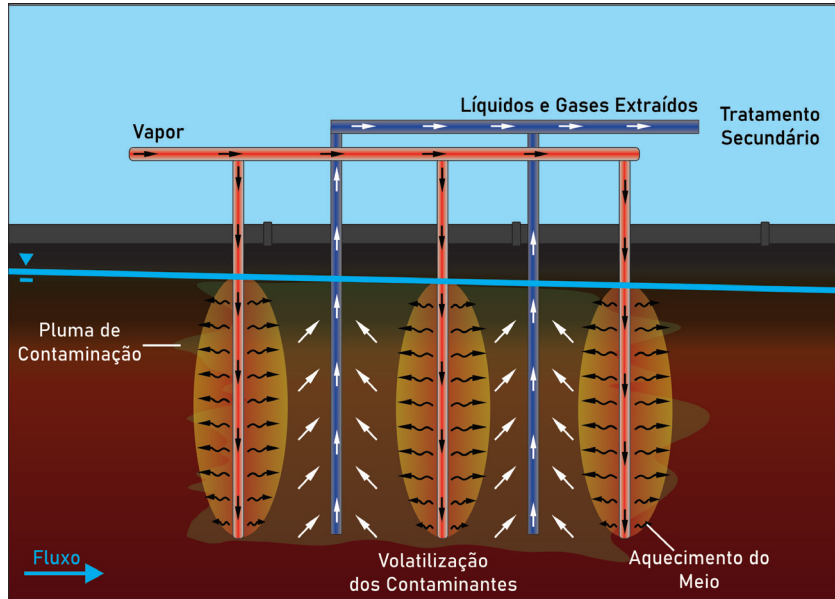


FIGURA 4 – Funcionamento da técnica de injeção de vapores.

NILSSON *et al.* (2011) aplicaram a SEE em escala piloto para o tratamento de uma área extremamente heterogênea e com fraturas, contaminada por combustível de aviões. O vapor foi injetado diretamente em uma das fraturas através de poços de injeção e a recuperação do vapor/água e da fase livre foi feita através de poços de extração por meio de sistema de vácuo. Foi possível reduzir a concentração dos contaminantes na porção mais rasa do aquífero em 43% e na porção mais profunda, em 72%, sendo que o mecanismo predominante de remoção dos contaminantes foi a vaporização. Em trabalho realizado por HERON *et al.* (2004), a técnica de injeção de vapores foi utilizada em conjunto com o aquecimento por resistência elétrica em uma área contaminada com solventes clorados e combustíveis em altas concentrações e em fases separadas (DNAPL e LNAPL). A remediação durou 4,5 meses, com temperatura média de 110 °C e foi capaz de recuperar cerca de 1.200 kg de compostos voláteis, atingindo uma eficiência de remoção de massa de 99,9% para estes contaminantes.

A técnica de SEE apresenta como principal vantagem a possibilidade de tratamento tanto de LNAPL quanto de DNAPL. Pode ser aplicada na zona saturada e não-saturada e em aquíferos fraturados. Apresenta o menor custo de implantação e operação, quando comparada a ERH e TCH. A principal limitação da técnica está nas propriedades dos solos, já que solos pouco permeáveis não

favorecem a passagem do vapor através de seus poros, impossibilitando que o processo de remediação ocorra. A técnica não é a mais indicada para compostos cujas temperaturas de ebulição sejam superiores a 200 °C.

3.1.4 Vitrificação in situ (ISV)

A vitrificação in situ é uma técnica que foi utilizada principalmente nos anos 1980 e 1990. Consiste basicamente na conversão de um solo contaminado em uma matriz vítrea (como o próprio nome sugere), tornando-o quimicamente estável e inerte, podendo ser utilizado, inclusive, para imobilizar radionuclídeos presentes em resíduos radioativos. Devido às altas temperaturas empregadas, a técnica é capaz de destruir compostos orgânicos por completo através da pirólise (BUOLT & CARTER 1986, BUOLT *et al.* 1987).

Para que o processo de vitrificação ocorra, é necessário a instalação de eletrodos na área contaminada, geralmente de molibdênio, além da escavação de valas entre eles para que seja disposta uma mistura de grafite e vidro, a fim de formar uma zona condutiva por onde o solo começará a aquecer a temperaturas de até 2.000 °C (BROUNS *et al.* 1983, BUOLT *et al.* 1987). Assim como na técnica de ERH, o responsável pelo aquecimento do solo não são os eletrodos, e sim a corrente elétrica que passa entre eles, aquecendo a mistura de grafite e vidro; conforme a zona fundida aumenta,

o solo contaminado também passa a ser incorporado, formando uma massa vítrea (BROUNS *et al.* 1983, BUELT *et al.* 1987). Esse processo pode acabar emitindo vapores para a atmosfera, que devem ser controlados através de cobertura e direcionados para um sistema de tratamento. O resfriamento do solo o transforma em um bloco vítreo, e o desnível causado pela sua subsidência pode ser preenchido com aterro do próprio local, desde que não esteja contaminado (BROUNS *et al.* 1983). A figura 5 ilustra a aplicação da técnica.

SHU *et al.* (2020) estudaram os efeitos e mecanismos da vitrificação em amostras contaminadas com urânio, em escala laboratorial. Amostras de solo contaminado com urânio em 5 concentrações diferentes foram tratadas através do aquecimento à 1.400 °C por 30 min em um forno micro-ondas. Os resultados indicaram que mesmo em concentrações elevadas (50 mg g⁻¹) foi possível vitrificar o solo contaminado; a imobilização do urânio ocorreu devido ao seu encapsulamento pela rede de ligações da matriz. A concentração de urânio no solo não afetou a estabilidade do produto final, que apresentou baixa taxa de lixiviação.

As principais vantagens associadas ao processo de vitrificação *in situ* são a durabilidade e estabilidade da matriz vítrea, resultando na exposição mínima dos receptores ao material contaminado e sua aplicabilidade para diversos tipos de solo e áreas com resíduos enterrados. A presença de água

pode tornar a aplicação da técnica ainda mais custosa, uma vez que toda água precisa ser evaporada antes de se atingir as altas temperaturas de operação da técnica; concentrações de matéria orgânica elevada (mais de 5 a 10% do peso do solo) também podem prejudicar o seu desempenho, causando uma sobrecarga no sistema de extração de vapores.

3.1.5 Aquecimento por radiofrequência (RF)

Assim como a SEE, a técnica de Aquecimento por Radiofrequência teve origem na indústria do petróleo. A técnica consiste na geração de energia térmica a partir de energia eletromagnética por meio da interação entre o campo eletromagnético e o material sob influência deste campo. Dessa forma, a eficiência do aquecimento dependerá diretamente das características do material a ser aquecido (neste caso, o solo e os contaminantes) e da frequência da radiação (BIENTINESE *et al.* 2015). A geração das ondas eletromagnéticas é feita em superfície por meio de geradores. Os eletrodos ou antenas que emitem as ondas (frequência de 2,4 ou 5 GHz) podem ser posicionados na superfície ou em subsuperfície, em poços. A emissão das ondas aumenta a agitação das moléculas, levando a um aquecimento do solo e da água subterrânea em temperaturas de até 150 a 200 °C, promovendo a volatilização de contaminantes que são recupera-

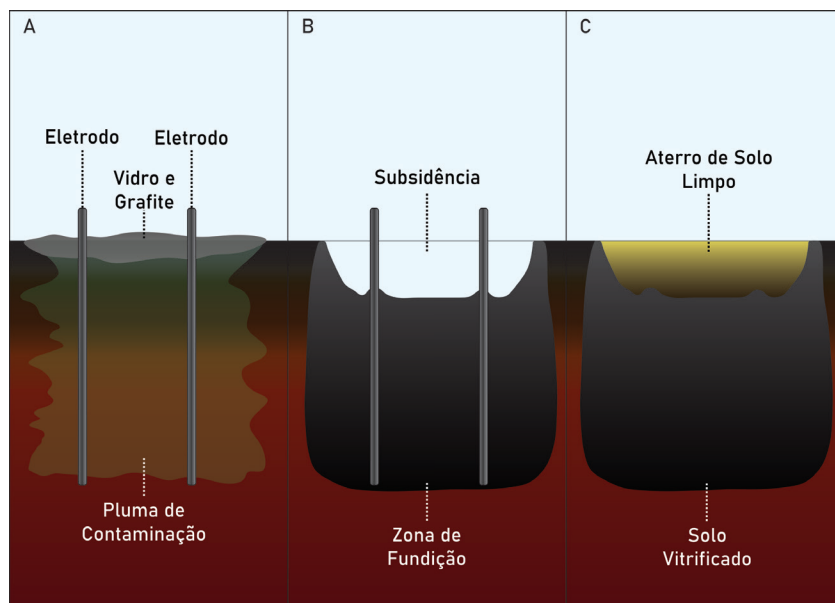


FIGURA 5 – Etapas do processo de vitrificação *in situ*: instalação do sistema (A); formação de zona de subsidência pelo aquecimento (B); e preenchimento com solo (C).

dos por meio de poços de extração (USEPA 1997, BIENTINESI *et al.* 2015).

HUON *et al.* (2012) reportaram um estudo de caso em que a remediação térmica por rádio frequência associada a um Sistema de Extração de Vapores (SVE) foi aplicada em uma antiga estação petrolífera, contaminada com substâncias da classe dos BTEX e outros hidrocarbonetos de petróleo. O sistema consistiu em um arranjo de três eletrodos combinados com poços de extração de SVE, atingindo uma temperatura média de 50 °C e emitindo radiação em profundidade de 3 e 6 m na zona não-saturada. Os resultados demonstraram que foi possível reduzir o tempo de remediação em 80% quando comparado ao sistema de extração de vapores convencional, além de manter o consumo total de energia próximo do SVE tradicional, atingindo as metas de remediação traçadas, com remoção de massa do solo de até 99%.

A remediação por radiofrequência pode ser aplicada em áreas contaminadas por compostos voláteis e semivoláteis com pressão de vapor menores (5 a 10 mmHg), além de ser aplicável em solos com menor permeabilidade. Por outro lado, a técnica não é eficiente na remoção de NAPLS, dioxinas e furanos, além de ser aplicável preferivelmente na zona saturada, uma vez que a eficiência de remoção é reduzida em zonas secas.

3.1.6 Combustão lenta

A técnica de combustão lenta é a mais recente dentre as técnicas *in situ* e *ex situ* de remediação térmica. O primeiro estudo visando a aplicação da combustão lenta para tratar áreas contaminadas é datado de 2009, cuja aplicação consiste na combustão sem chama, com reações que ocorrem na superfície de materiais combustíveis sólidos ou em líquidos combustíveis em um meio poroso inerte, quando aquecidos em uma atmosfera oxidante. Os principais mecanismos envolvidos na destruição dos compostos submetidos ao tratamento pela combustão são a oxidação e a pirólise. Os contaminantes passíveis de serem tratados a partir desta tecnologia são os orgânicos em fase separada, principalmente os que apresentam baixa volatilidade, como creosoto, alcatrão e alguns hidrocarbonetos de petróleo, uma vez que os compostos precisam atingir a temperatura de ignição antes de volatilizar, para que o processo de combustão ocorra (PIRONI *et al.* 2009, GRANT *et al.* 2016).

De forma geral, para se aplicar a técnica é preciso instalar poços na região onde se pretende remediar, com o objetivo de injetar oxigênio

(caso o ambiente seja redutor) e energia para a ignição, para que o processo de combustão se inicie. Após a ignição, a combustão deve continuar de forma autossustentável, sem a necessidade de se adicionar energia extra ou combustível. Dessa forma, o processo é limitado pela concentração inicial do contaminante, que de acordo com GRANT *et al.* (2016) é de 3.000 mg kg⁻¹ para hidrocarbonetos totais de petróleo, bem como do fluxo de oxidante, que deve ser suficiente para manter as reações ocorrendo. As temperaturas máximas utilizadas para a combustão podem variar de 600 a 1.100 °C, dependendo do tipo de contaminação presente no local (VIDONISH *et al.* 2016).

PIRONI *et al.* (2011) realizaram testes de combustão em coluna de areias e cascalho contaminadas por petróleo cru e alcatrão com concentrações iniciais entre 20 e 31 mg kg⁻¹. A coluna foi aquecida até 400 °C, e a partir desse ponto, foi injetado ar até o final do experimento, garantindo a propagação da combustão de forma autossuficiente. Os principais fatores que determinaram a eficiência do processo foram o isolamento da coluna, a presença de água, o fluxo de ar e o tamanho de partícula, sendo que as areias médias e grossas se mostraram mais favoráveis para a propagação da combustão. As concentrações após a remediação indicaram taxas de remoção acima de 99% em todos os experimentos realizados. Dessa forma, os autores concluíram que a destruição de NAPL pela técnica de combustão lenta é completa quando o processo é autossuficiente e, embora a presença de água reduza a velocidade das reações, não se apresenta como um fator limitante para a aplicação da técnica, desde que o fluxo de água subterrânea não seja maior que a velocidade de propagação da combustão.

Dessa forma, a alta eficiência energética, as altas taxas de remoção e a aplicação em áreas com fase separada, apresentam-se como as principais vantagens associados ao emprego dessa técnica; por sua vez, o fluxo de água subterrânea e a porosidade do solo em que a contaminação está inserida podem ser consideradas limitações. A aplicação restrita a áreas contaminadas por compostos com baixa volatilidade pode ser considerada uma desvantagem quando comparada às demais técnicas de remediação térmica.

3.2 Remediação térmica *ex situ* (ESTT)

A remediação térmica *ex situ* consiste na aplicação de calor para a destruição ou transferência de contaminantes em células de tratamento, câme-

ras de combustão ou outros dispositivos que contenham o material contaminado, geralmente, sendo necessário um período de tempo menor para a remediação, quando comparada às técnicas *in situ* (USEPA 1994, DING *et al.* 2019).

3.2.1 Dessorção térmica (TD)

A remediação pelo processo de dessorção térmica consiste, basicamente, em duas etapas: o aquecimento do meio para que ocorra a separação física dos contaminantes do solo e o tratamento dos contaminantes. Esta técnica também pode ser aplicada *in situ*, associada à condução de calor. De forma *ex situ*, o dessorvedor é responsável pela separação física entre os contaminantes e o solo, podendo ser um forno rotativo, brocas helicoidais aquecidas internamente ou uma série de câmaras de destilação (USEPA 1991). Os compostos voláteis são separados e carregados pelo gás de arraste, que tem como objetivo evitar a combustão dos contaminantes, vaporizá-los e removê-los do sistema. O gás que sai do sistema é tratado para a remoção de partículas e, em seguida, pode ser queimado, coletado em filtros de carvão ativado ou recuperados por condensação (USEPA 1991). A técnica pode ser utilizada para remediação de compostos orgânicos e alguns metais voláteis presentes em solos contaminados, lodos e tortas de filtros de estações de tratamento de efluentes. Quando os compostos de interesse apresentam baixa temperatura de ebulição a temperatura aplicada pode variar de 150 °C a 300 °C (*Low Temperature Thermal Desorption* - LTTD); quando a temperatura de ebulição dos contaminantes é mais elevada, como é o caso de PCBs e PAHs, a faixa de operação da técnica varia entre 300 e 650 °C (*High Temperature Thermal Desorption* - HTTD) (NAVAL FACILITIES ENGINEERING SERVICE CENTER 1988, USEPA 1991, VIDONISH *et al.* 2016, ZHAO *et al.* 2019).

Os sistemas de dessorção térmica têm como objetivo principal a separação física dos contaminantes do meio em que estão inseridos a partir do aquecimento, sem promover a destruição dos compostos. No entanto, outros processos como a pirólise, a degradação térmica e a oxidação também podem ocorrer devido às temperaturas empregadas. A separação física pela vaporização pode ser realizada de forma direta ou indireta (NAVAL FACILITIES ENGINEERING SERVICE CENTER 1988, USEPA 1991, ZHAO *et al.* 2019). Quando o calor é aplicado de forma direta, ou seja, o solo contaminado está em contato com a fonte de calor, a eficiência da transferência de calor

é maior, porém, a geração de gás também é maior e seu tratamento é mais complexo do que quando o aquecimento é provido de forma indireta (solo é aquecido por meio da condução do calor). O gás gerado a partir da aplicação da técnica é tratado em uma segunda etapa, podendo ser destruído ou recuperado (ZHAO *et al.* 2019).

REN *et al.* (2020) utilizaram a dessorção térmica de baixa temperatura para avaliar a tratabilidade de solos contaminados por diesel com concentração inicial de aproximadamente 6.000 mg kg⁻¹ de TPH. A remediação foi conduzida em escala de bancada, em um forno tubular com fluxo de nitrogênio. Os resultados indicaram que foi possível atingir eficiência de 99% de remoção de massa de diesel em temperaturas a partir de 250 °C e 10 min de aquecimento, sem a formação de subprodutos tóxicos. Os autores concluíram que a LTTD pode ser utilizada como uma opção rápida e efetiva na remediação de solos contaminados com diesel e a formação de carbono pirolítico aumentou a capacidade de reutilização do solo por preservar suas características físico-químicas.

LIU *et al.* (2019) estudaram a técnica de dessorção térmica para a remediação de solo contaminado com PCBs. O estudo foi realizado em escala de laboratório, aquecendo 1 kg de solo em um forno rotativo por 30 min em temperaturas que variaram entre 300 a 600 °C, com nitrogênio como gás carreador. Os resultados indicaram maior eficiência na remoção de PCBs a partir de 300 °C, com taxas de remoção entre 90 e 95% sob temperatura de 600 °C. Em testes em escala de laboratório, FALCIGLIA *et al.* (2011) verificaram que a remediação é menos eficiente em solos com texturas mais finas; temperaturas mais baixas e tempo de remediação mais curtos (por exemplo, 175 °C e 18 min) foram suficientes para a remoção de diesel em solos mais arenosos e siltosos, enquanto temperaturas acima de 250 °C foram necessárias para tratar solos argilosos.

Algumas características do material a ser tratado podem representar limitações para a aplicação da tecnologia, por exemplo: a porcentagem de sólidos deve ser maior que 30%, pois a umidade reduz a taxa de vaporização dos contaminantes e aumenta o custo de aplicação da técnica; a presença de fragmentos de rocha ou materiais finos, como argila, pode atrapalhar o processamento do meio e favorecer a formação de poeira. Dentre as vantagens da aplicação da técnica destacam-se a possibilidade de tratamento de concentrações elevadas de contaminantes e o tempo reduzido de remediação

(NAVAL FACILITIES ENGINEERING SERVICE CENTER 1988, USEPA 1991, PORTES 2002).

3.2.2 Recuperação por plasma de alta temperatura

A técnica de tratamento de rejeitos por plasma tem um elevado gasto energético, atingindo temperaturas de até 10.000 °C (ANYAEGBUNAM 2014), podendo ser utilizada para tratar contaminantes orgânicos e metais. Para os compostos orgânicos, o calor é aplicado para promover sua volatilização e destruição, enquanto para os metais, o calor tem como objetivo transformá-los em fumos e posteriormente, recuperá-los e reutilizá-los (NAVAL RESEARCH LABORATORY 1999). O plasma também pode ser utilizado para a geração do calor necessário para a aplicação da técnica de vitrificação, já mencionada neste trabalho (NAVAL RESEARCH LABORATORY 1999, ANYAEGBUNAM 2014, SHEIKHAVANDI 2015).

A geração do plasma depende de três componentes principais: uma fonte de energia elétrica, uma fonte estável de gases (geralmente hélio, argônio ou nitrogênio), e os eletrodos responsáveis pela emissão do plasma, ou a tocha de plasma (NAVAL RESEARCH LABORATORY 1999). Nessa técnica, o resíduo pode ser tratado de formas diferentes, por exemplo: em um sistema de tratamento centrífugo a arco de plasma, o material é disposto em uma câmara primária refrigerada com água e, em seguida, é transferido aos poucos para uma centrífuga, onde é derretido pelo plasma. Após algumas horas de operação, o material vitrificado e inerte é retirado do sistema, podendo ser disposto ou reaproveitado, no caso de metais (ESCHENBACH 1996). De forma geral, o tratamento com plasma é realizado em um forno, onde o material contaminado é injetado na parte superior do dispositivo e o plasma, por sua vez, fica localizado na parte inferior do forno. Durante o processo de aquecimento, um fluxo de ar é introduzido no sistema, sendo responsável pela desidratação do material e quebra de contaminantes orgânicos (ANYAEGBUNAM 2014). No caso dos compostos inorgânicos, saem do sistema um líquido de duas fases, sendo uma delas o solo derretido e a outra, os metais fundidos, que podem ser recuperados posteriormente. Os gases liberados pelo sistema devem passar por um sistema de controle de emissões, responsável por reter possíveis materiais particulados e os contaminantes que foram volatilizados (ANYAEGBUNAM 2014). Outra técnica que pode ser utilizada é a de

plasma de baixa temperatura (*Low-Temperature Plasma*), onde a energia é utilizada para a geração de elétrons de alta energia, radicais, íons e outras espécies reativas, capazes de oxidar, reduzir ou decompor os contaminantes (LI *et al.* 2014).

LI *et al.* (2014) aplicaram a técnica de plasma de baixa temperatura para avaliar, em escala laboratorial, sua eficiência na remediação de solo contaminado com PCBs (17,8 mg kg⁻¹). Para avaliar a eficiência da remoção de PCBs do solo, quatro variáveis foram consideradas: granulometria do solo, energia elétrica, fluxo de gás e tempo de reação. Os resultados indicaram eficiência acima de 70% para 5 das 9 condições analisadas, com eficiência de 84,6% após 90 min de tratamento. O tamanho das partículas do solo apresentou maior influência nos resultados obtidos, que foram melhores nos testes com partículas maiores. As análises pós tratamento térmico não indicaram a formação de compostos intermediários. A potência utilizada, a taxa do fluxo de gás e o tempo de reação também foram determinantes nas taxas de remoção dos PCBs.

ABBAS *et al.* (2020) utilizaram um reator de plasma para estudar a eficiência da remediação de solo contaminado com PAHs em diferentes condições. Os autores concluíram que a remediação foi mais eficiente (81% de remoção) quando o gás utilizado foi o ar ambiente, a voltagem aplicada foi a mais elevada dentre as três testadas e a concentração inicial de pireno foi menor. WANG *et al.* (2009) conseguiram tratar com sucesso as cinzas de incineradores de resíduos sólidos urbanos por meio de sua vitrificação em um reator de plasma. As cinzas foram submetidas a temperaturas de 1.500 a 1.600 °C e o material derretido foi despejado em água, formando uma escória homogênea e vítrea. Os resultados indicaram que embora alguns metais tenham sido volatilizados durante o processo, o tratamento por plasma foi eficiente na imobilização dos metais e decomposição de dioxinas, resultando em uma escória estável e segura.

Dentre as vantagens da aplicação dessa técnica, estão a redução do volume do material contaminado, a alta eficiência térmica, a possibilidade de recuperação do material tratado (metais por exemplo), além do resíduo não necessitar de pré-tratamento. Sendo assim, a técnica pode ser considerada limpa, por não utilizar combustíveis fósseis e gerar pouca ou nenhuma emissão atmos-

férica. Como principal desvantagem está o custo de operação da técnica.

3.2.3 Pirólise

A pirólise é utilizada para o tratamento de solos, lodos e sedimentos contaminados. A técnica consiste na decomposição química de materiais orgânicos através de queima sem a presença de oxigênio (USEPA 1992a, DING *et al.* 2019). Esse processo gera gases e resíduos sólidos que contém carbono (coque ou *coke*) e cinzas do material tratado. Geralmente, a queima ocorre em câmeras de pirólise, atingindo temperaturas entre 400 e 1.200 °C. O mecanismo primário de remediação é a decomposição, que promove a quebra dos contaminantes orgânicos em moléculas menores. Também pode ocorrer a remoção, quando os contaminantes são dessorvidos do solo, porém sem serem destruídos (USEPA 1992a, VIDONISH *et al.* 2016).

KANG *et al.* (2020) e SONG *et al.* (2019) estudaram o processo de remediação pirolítica para o tratamento de solos impactados por hidrocarbonetos de petróleo. Temperaturas superiores a 350°C resultaram em remoção significativa dos contaminantes nos dois estudos. SONG *et al.* (2019) ressaltaram que, dependendo das condições utilizadas, pode ocorrer um decréscimo na fertilidade do solo após o tratamento, afetando a capacidade do solo de suportar o crescimento vegetal

Dentre as principais vantagens dessa técnica destaca-se a sua aplicabilidade a uma vasta gama de compostos, como PCBs, PAHs e dioxinas, além de ser considerada relativamente rápida e apresentar taxas elevadas de remediação. Dentre as limitações estão a quantidade de umidade presente no material a ser remediado (quanto maior, menos eficiente é a remediação) e a possibilidade de formação de poeiras e de gases corrosivos que podem comprometer a unidade de remediação, sendo necessário o controle das emissões atmosféricas.

3.2.4 Vitrificação ex situ

A técnica consiste nos mesmos princípios da vitrificação in situ (item 3.1.4), porém o solo ou o material contaminado é removido e o processo de vitrificação ocorre em um reator, que pode estar associado ao tratamento com plasma (USEPA 1992b, PAVEL & GAVRILESCU 2008, YEUNG 2009), como já mencionado no item 3.2.2.

Essa técnica foi demonstrada por KAMOLPORNWIJIT (1995), para a redução de cromo hexavalente para sua forma trivalente. O

processo de vitrificação foi realizado em diversas etapas, com temperaturas variando de 1.590 a 1.000 °C em 5 h. Os resultados indicaram que todo o conteúdo de cromo (VI) presente nas amostras foi reduzido à cromo (III) e não apresentaram riscos associados à lixiviação. O autor concluiu que solos contaminados com cromo podem ser remediados a partir da vitrificação, podendo, inclusive, serem agregados na construção civil em asfaltos e concretos.

Dentre as principais vantagens da aplicação da vitrificação ex situ estão a ampla gama de contaminantes que pode ser tratada pela técnica, incluindo metais, elementos radioativos e orgânicos, bem como a estabilidade do produto final. Porém, a técnica envolve uma alta demanda de energia, a escória vitrificada deve receber uma disposição final e, quando utilizada na presença de compostos orgânicos, o gás gerado precisa ser coletado e tratado.

4 AVALIAÇÃO CRÍTICA DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO TÉRMICA

Diante das diversas técnicas de remediação térmica existentes, fica evidente que os tipos de contaminantes e as condições do meio em que eles se inserem devem ser sempre analisados antes de sua aplicação, a fim de não se limitar sua eficiência. A tabela 1 apresenta um resumo de todas as técnicas levantadas nesta revisão, destacando os principais compostos e meios que podem ser tratados, mecanismos de ação e temperatura utilizada, bem como a necessidade de tratamento auxiliar.

Dentre as técnicas de remediação in situ, apenas as técnicas de vitrificação e combustão não podem ser aplicadas na zona saturada, enquanto todas as técnicas ex situ podem ser aplicadas apenas em matrizes sólidas. A temperatura de atuação varia amplamente de acordo com cada técnica, sendo que temperaturas mais elevadas são geralmente aplicadas em técnicas ex situ.

Com relação aos contaminantes, a remediação térmica apresenta uma vasta gama de aplicações, sendo empregada sobretudo para compostos orgânicos, principalmente VOCs. Embora também seja possível tratar compostos inorgânicos, como os metais, apenas técnicas com maior alcance de temperatura podem ser utilizadas para estes fins, como a vitrificação e a recuperação por plasma. Vale ressaltar que também há possibilidade de tratar resíduos perigosos, explosivos e radioativos a partir de técnicas de remediação térmica. Porém, o aumento da temperatura também está associado

TABELA 1 – Comparação das técnicas de remediação por processos térmicos.

<i>Técnica</i>	<i>Compostos</i>	<i>Meio</i>	<i>Mecanismo de ação</i>	<i>Tratamento Secundário?</i>	<i>Temperatura máxima de operação (°C)</i>
Aquecimento por Condução Térmica (TCH)	PCBs, Pesticidas, PAHs, Mercúrio, Dioxinas, Solventes Clorados, Hidrocarbonetos	Solo e Água Subterrânea	Evaporação, Destilação a Vapor, Ebulição, Oxidação e Pirólise	Depende	540 – 900
Aquecimento por Resistência Elétrica (ERH)	VOC e SVOC	Solo e Água Subterrânea	Volatilização	Sim	100
<i>in situ</i> Injeção de Vapor (SEE)	VOC e SVOC	Solo e Água Subterrânea, Aquífero Fraturado	Volatilização e Redução de Viscosidade	Sim	100
Vitrificação	VOC, SVOC, Inorgânicos e Radioativos	Solo	Estabilização, Pirólise, Oxidação e Decomposição	Sim	2.000
Aquecimento por Rádio Frequência	VOC e SVOC	Solo e Água Subterrânea	Volatilização	Sim	150 – 200
Combustão (<i>Smoldering</i>)	Hidrocarbonetos Voláteis	Solo	Decomposição, Oxidação e Pirólise	Não	600 – 1.100
Dessorção Térmica (TD)	Orgânicos e Metais Voláteis	Solo	Volatilização	Sim	150 – 650
<i>ex situ</i> Recuperação por Plasma de Alta Temperatura	Orgânicos e Metais	Solo	Volatilização	Não	10.000
Pirólise	Orgânicos	Solo	Decomposição e Volatilização	Não	400 – 1.200
Vitrificação	VOC, SVOC, Inorgânicos e Radioativos	Solo	Estabilização, Pirólise, Oxidação e Decomposição	Não	2.000

ao aumento dos custos de aplicação de cada técnica. VIDONISH *et al.* (2016) e DING *et al.* (2019) avaliaram os custos de implementação e operação das tecnologias de remediação térmica nos Estados Unidos, concluindo que as técnicas que envolvem os maiores custos são a vitrificação, tanto *in situ* quanto *ex situ*, devido ao alto consumo energético, e o aquecimento por radiofrequência. Por outro lado, as técnicas que apresentaram os menores custos foram a injeção de vapores e a dessorção térmica, tanto *in situ* quanto *ex situ*.

Grande parte das técnicas *ex situ* não necessita de tratamento secundário, pois, por atingir temperaturas mais elevadas, acabam destruindo por completo os contaminantes. Em técnicas em que o objetivo principal é a remoção, o tratamento secundário é essencial, como por exemplo, nas três principais técnicas de remediação *in situ*: SEE, TCH e ERH.

De forma geral, as principais vantagens da remediação térmica são a eficiência na remoção dos contaminantes e o tempo reduzido de operação do sistema. No entanto, apresenta custo elevado, tanto de projeto, quanto de implantação e operação, quando comparada a técnicas convencionais, como

a oxidação química *in situ* (ISCO) e o bombeamento e tratamento (*Pump and Treat*) (SANTOS *et al.* 2008, STROO *et al.* 2012). Nas técnicas *in situ* também podem ocorrer alterações em características físicas, químicas e mineralógicas do solo, mesmo em temperaturas mais baixas (O'BRIEN *et al.* 2018, RODRIGUES 2019, LEITE 2020), redução na comunidade microbiana e em sua fertilidade (HAN *et al.* 2020, REN *et al.* 2020), que podem ser consideradas desvantagens.

O consumo elevado de energia e as alterações causadas no solo, com potencial comprometimento das suas funções naturais, também podem resultar em uma menor sustentabilidade da técnica (VIDONISH *et al.* 2016). Num contexto em que cada vez mais são buscadas alternativas de remediação sustentável, ou seja, que apresentem um equilíbrio entre a viabilidade econômica e a conservação dos recursos naturais e biodiversidade (ELLIS & HADLEY 2009), novos estudos têm surgido visando aumentar a sustentabilidade das técnicas de remediação térmica. Por exemplo, DING *et al.* (2019) apontaram que a utilização de fontes de energia renováveis para a aplicação de tratamentos térmicos

se apresenta como uma alternativa para aprimorar a eficiência energética dessas técnicas.

A reutilização de áreas que já passaram pelo processo de remediação também é um ponto chave na avaliação da sustentabilidade. A utilização de temperaturas elevadas pode resultar na decomposição da matéria orgânica, de argilas e de carbonatos, levando a alterações geoquímicas, biológicas e de fertilidade do solo, podendo torná-lo inutilizável para fins agrícolas ou agrofloretais (VIDONISH *et al.* 2016). No caso de processos térmicos *in situ* em que temperaturas menores são aplicadas (até 250 °C), por exemplo no ERH, RFH e SEE, não são esperadas alterações significativas nas propriedades físico-químicas dos solos, permitindo a recolonização do solos por comunidades microbianas e mantendo sua fertilidade (HORST *et al.* 2018, DING *et al.* 2019, REN *et al.* 2020). Técnicas *in situ*, como a injeção de vapores, que promovem poucos distúrbios no solo, devem ser consideradas sempre que possível, uma vez que não impactam de forma permanente a microbiota local. Além disso, o tratamento eficiente dos gases gerados nos processos de remediação térmica são fundamentais para garantir a sustentabilidade da técnica (VIDONISH *et al.* 2016).

A utilização combinada da remediação térmica com outras técnicas, como a biorremediação, redução química *in situ* e até mesmo outros proces-

so térmicos, como a injeção de vapores associada ao ERH, também deve ser considerada num plano de remediação, a fim de torná-la mais sustentável. A combinação de técnicas diferentes pode aumentar a eficiência energética da remediação térmica e ampliar seu uso em áreas heterogêneas, como naquelas com grande variação de permeabilidade do solo, além de potencializar a remoção de massa dos contaminantes (HERON *et al.* 2005, STROO *et al.* 2012, HORST *et al.* 2018).

5 POTENCIAL DE APLICAÇÃO DA REMEDIAÇÃO TÉRMICA NO BRASIL

A remediação por processos térmicos é relativamente recente, considerando seus 34 anos de existência no exterior. Ainda há poucos estudos publicados sobre o tema, não tendo sido encontrados artigos científicos sobre a aplicação de processos térmicos para a remediação de áreas contaminadas no Brasil. Dessa forma, visando estabelecer um panorama dos usos dessas técnicas no Brasil, foram consultados os relatórios de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo, elaborado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), e realizado um levantamento em anais de congressos nacionais, sintetizados na tabela 2. Ressalta-se que não é possível identificar duplicidade entre as áre-

TABELA 2 – Resumo das aplicações da remediação térmica no Brasil.

Data	Local	Técnica aplicada	Classe de contaminante	Duração da remediação	Taxa de remoção de massa	Referência
2007	São Paulo	SEE	Hidrocarbonetos de Petróleo	730 dias	Não Disponível	SPINA <i>et al.</i> 2007
2012	Distrito Federal	ERH	BTEX	113 dias	86%	WEBER CONSULTORIA E ENGENHARIA AMBIENTAL. 2019
2015	São Paulo	ERH	Solventes Halogenados	103 dias (previsto)	Não Disponível	Perecin <i>et al.</i> 2015
	São Paulo	ISTT	Metais e Solventes Halogenados	Não Disponível	Não Disponível	CETESB 2016
2016	São Paulo	ISTT	Solventes Halogenados	Não Disponível	Não Disponível	CETESB 2016
	São Paulo	ERH	Solventes Halogenados	226 dias	98%	SERVMAR 2019
	São Paulo	ISTT	Metais, Solventes Aromáticos e Solventes Halogenados	Não Disponível	Não Disponível	CETESB 2018
2018	São Paulo	ISTT	Solventes Aromáticos e Solventes Halogenados	Não Disponível	Não Disponível	CETESB 2018
	Não Disponível	ERH (ET-DSP tm)	Não Informado	180 dias (previsto)	Não Disponível	LIMA <i>et al.</i> 2019
2019	São Paulo	ISTT	Solventes Halogenados e Metais	Não Disponível	Não Disponível	CETESB 2019
	São Paulo	ISTT	Metais, Solventes Aromáticos, Solventes Halogenados e Outros Inorgânicos	Não Disponível	Não Disponível	CETESB 2019

as levantadas na CETESB e os estudos apresentados em congresso, devido a não identificação dos locais na maioria dos casos.

O primeiro registro de remediação térmica no Brasil ocorreu no Estado de São Paulo, em 2007, por meio da técnica de injeção de vapores para o tratamento de uma área contaminada com hidrocarbonetos de petróleo (CETESB 2018). As áreas remediadas levantadas, quase todas no Estado de São Paulo, foram alvo de aplicações *in situ* de dois tipos: ERH e SEE (em 6 áreas não se tem informação da tecnologia aplicada). Isso pode indicar falta de tecnologias disponíveis no mercado para aplicações de diferentes tipos de tratamento.

Solventes halogenados, que possuem baixa temperatura de ebulição, estavam presentes em 73% das áreas, o que pode justificar o uso frequente da técnica de ERH, que é uma tecnologia de aquecimento a temperaturas relativamente baixas (~100°C). A duração da remediação foi curta na maior parte das áreas (entre 100 e 200 dias), com exceção do primeiro caso documentado, em 2007, que utilizou a técnica de injeção de vapores, por um período de 730 dias (Tabela 2). A taxa de remoção foi informada em dois casos, sendo de 98% para a remoção de solventes halogenados e 86% para hidrocarbonetos de petróleo (BTEX), ambos a partir da técnica de ERH. Embora haja falta de informações mais detalhadas, observou-se nos casos analisados curtas durações do processo de remediação, bem como altas taxas de remoção, semelhantes às observadas no exterior.

A possibilidade da aplicação dos processos térmicos em diferentes litotipos, solos heterogêneos, ou na zona saturada/insaturada, favorece a sua aplicação no Brasil, onde há uma grande diversidade de contextos geológicos, pedológicos e hidrogeológicos. No entanto, os custos de implantação, operação e manutenção tornam a aplicação dessa técnica bastante restrita no Brasil, devido, principalmente, ao preço da energia elétrica e à falta de tecnologias nacionais. Além disso, o escasso número de publicações de estudos de casos sobre o uso desse tipo de remediação em nível nacional dificulta a sua disseminação.

Apesar disso, o número de aplicações de processos térmicos vêm crescendo gradualmente. Considerando esse aumento, ressalta-se a necessidade de se considerar abordagens mais sustentáveis da técnica, ainda na etapa de projeto, com soluções específicas para o contexto nacional.

6 CONCLUSÃO

Existem diversos processos térmicos que podem ser aplicados para a remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos ou inorgânicos. A escolha de cada técnica, no entanto, depende das características do contaminante e do meio, além dos objetivos da remediação, como uso futuro pretendido para a área, metas e prazos. Estudos têm demonstrado a alta eficiência da remediação por processos térmicos, com taxas de remoção de até 99%, além da possibilidade de aplicação em diversos tipos de contaminantes, desde inorgânicos, como metais, até compostos orgânicos voláteis e semivoláteis, como os solventes clorados, PCBs e hidrocarbonetos de petróleo.

Apesar das técnicas serem eficazes em diversos cenários, elas apresentam algumas desvantagens, como consumo elevado de energia e eventuais impactos nas propriedades dos solos, diminuindo sua sustentabilidade. No Brasil, dados sobre o uso do tratamento térmico ainda são incipientes. Poucas informações relacionadas ao consumo de energia e custo de aplicação de cada técnica foram encontradas, dificultando a avaliação da possibilidade de sua expansão no país.

No entanto, devido à sua versatilidade e alta eficiência, existe um potencial para o aumento da aplicação da remediação por processos térmicos em território brasileiro. É necessária uma melhor avaliação da sua performance nas condições aqui encontradas, bem como o desenvolvimento de formas de aplicação, integradas ou não com outras técnicas de remediação, que resultem em sua maior sustentabilidade.

7 AGRADECIMENTOS

Aos relatores da Revista do Instituto Geológico pelas sugestões que enriqueceram o artigo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, Y.; LU, W.; WANG, Q.; DAI, H.; LIU, Y.; FU, X.; PAN, C.; GHAEDI, H.; CHENG, F.; WANG, H. 2020. Remediation of pyrene contaminated soil by double dielectric barrier discharge plasma technology: Performance optimization and evaluation. *Environmental Pollution*, 260: 113944. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113944>

- ANDRADE, E.N.C. 1930. The viscosity of liquids. *Nature*, 125(3140): 309-310. <https://doi.org/10.1038/125309b0>
- ANYAEGBUNAM, F.N.C. 2014. Thermal plasma process for hazardous waste treatment. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 3(3): 1769-1773.
- BAHADUR, N.; SHIU, W.Y.; BOOCOCK, D.G.B.; MACKAY, D. 1997. Temperature dependence of octanol-water partition coefficient for selected chlorobenzenes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42(4): 685-688. <https://doi.org/10.1021/je970020p>
- BAKER, R.; HERON, G. 2004. *In-situ delivery of heat by thermal conduction and steam injection for improved DNAPL remediation* (Technical Report).
- BAKER, R.S.; TARMASIEWICZ, D.; BIRSCHENK, J.M.; KING, J.; LANDLER, T.; SHEPPARD, D. 2007. Completion of in-situ thermal remediation of PAHs, PCP and dioxins at a former wood treatment facility. In: IT3'07 CONFERENCE, Phoenix, AZ, *Anais*.
- BAKER, R.S.; HERON, G.; GALLIGAN, J.; MCINERNEY, S.; WALKER, S. 2014. In-Pile Thermal Desorption (IPTD) of dioxin contaminated soil and sediment. In: INTERSOL'2014. Lille, France, *Anais*.
- BAKIK, D. 2019. *Energy extraction from toxic waste originating from food processing industries*. In: D. Barik (ed.) Energy from toxic organic waste for heat and power generation. Woodhead Publishing, 17-42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102528-4.00003-1>
- BIENTINESI, M.; SCALI, C.; PETARCA, L. 2015. Radio Frequency heating for oil recovery and soil remediation. *IFAC-PapersOnLine*, 48(8): 1198-1203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.09.131>
- BORAH, P.; KUMAR, M.; DEVI, P. 2020. *Types of inorganic pollutants: metals/metalloids, acids, and organic forms*. In: P. Devi, P. Singh, S. Kumar (eds.) Inorganic pollutants in water. Elsevier Inc., Netherlands, 17-31. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00002-0>
- BORRIRUKWISITSAK, S.; KEENAN, H.E.; GAUCHOTTE-LINDSAY, C. 2012. Effects of salinity, pH and temperature on the octanol-water partition coefficient of Bisphenol A. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(5): 460-464. <http://dx.doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.267>
- BRANDON, E. 2013. *The nature and extent of site contamination*. In: E. Brandon (ed.) Global approaches to site contamination law. Netherlands, Springer, p. 11-39. <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-5745-5>.
- BRASIL. 2014. *Dados e acompanhamento das populações*. Disponível em <https://www.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilancia-ambiental/vigipeq/vigisolo/dados-e-acompanhamento-das-populacoes>. Acessado em 10 fev 2020.
- BROUNS, R.A.; BUELT, J.L.; BONNER, W.F. 1983. *In situ vitrification of soil* (Patent).
- BUELT, J.L.; CARTER, J.G. 1986. *In situ vitrification: large scale operational acceptance test analysis* (Technical Report).
- BUELT, J.L.; TIMMERMAN, C.L.; OMA, K.H.; FITZPATRICK, V.F.; CARTER, J.G. 1987. *In situ vitrification of transuranic waste: an updated systems evaluation and applications assessment* (Technical Report).
- CASTRO, N.; RAMOS D.; BRANDÃO, R.; PRADO, F.; MORAIS, P.; GALVÃO, J.P.; ARNAU, A.; DORADO, P.; ROSENAL, R.; DANTAS, G.; LANFRAQUE, A. 2017. *As tarifas de energia elétrica no Brasil e em outros países - O porquê das diferenças*. Fábrica de Livros, Rio de Janeiro, 257 p.
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2016. *Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo*. CETESB, São Paulo (Relatório Técnico).
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2018. *Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no*

- Estado de São Paulo. CETESB, São Paulo (Relatório Técnico).
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2019. *Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo*. CETESB, São Paulo (Relatório Técnico).
- CHANDLER, A.J.; KOSSON, D.S.; EIGHMY, T.T.; HARTLÉN, J.; HJELMAR, O.; SAWELL, S.E.; SLOOT, H.A.V.; VEHLow, J. 1997. *Thermal Treatment*. In: Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Elsevier B.V., Amsterdam, Studies in Environmental Science, 67: 791-839.
- COLOMBANO, S.; DAVARZANI, H.; HULLEBUSCH, E.D.V.; IGNATIADIS, I.; HUGUENOT, H.; ZORNIG, C.; GUYONNET, D. 2020. *In situ thermal treatments and enhancements: theory and case study*. In: E.D.V. Hullebusch, D. Huguenot, Y. Pechaud, M.O. Simonnot (eds.) Environmental Soil Remediation and Rehabilitation. Switzerland, Springer, p. 149-210.
- CRAWFORD, C.B.; QUINN, B. 2017. *Physiochemical properties and degradation*. In: C.B. Crawford (ed.) Microplastic Pollutants. Elsevier, p. 57-100. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128094068000049>.
- DAVIS, E.L. 1998. *Ground water issue*. USEPA (Technical Report).
- DAVIS, E.L.; LIEN, B.K. 1993. *Laboratory study on the use of hot water to recover light oily wastes from sands*. USEPA (Technical Report).
- DING, D.; SONG, X.; WEI, C.; LACHANCE, J. 2019. A review on the sustainability of thermal treatment for contaminated soils. *Environmental Pollution*, 253: 449-463. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.118>
- DUNNIVANT, F.M.; ANDERS, E. 2006. *Basic chemical processes in pollutant fate and transport modeling*. In: F.M. Dunnivant, E. Anders (ed.) A Basic Introduction to Pollutant Fate and Transport. John Wiley & Sons Inc., p. 31-96.
- ELLIS, D.E.; HADLEY, W. 2009. Sustainable remediation white paper – integration sustainable principles, practices, and metrics into remediation projects. *Remediation Journal*, 19(3): 5-114. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/rem.20210>.
- ESCHENBACH, R.C. 1996. Plasma Arc Systems for Waste Treatment and Metal Recovery. *JOM*, 48(6): 49-52. <https://doi.org/10.1007/BF03222968>
- FALCIGLIA, P.P.; GIUSTRA, M.G.; VAGLIASINDI, F.G.A. 2011. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1): 392-400. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.046>
- FRIIS, A.K. 2006. *The potential for reductive dechlorination after thermal treatment of TCE-contaminated aquifers*. Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark, Lyngby, Ph.D. Thesis, 74 p.
- FRIIS, A.K.; ALBRECHTSEN, H.J.; HERON, G.; BJERG, L. 2005. Redox processes and release of organic matter after thermal treatment of a TCE-contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology*, 39(15): 5787-5795. <https://doi.org/10.1021/es048322g>.
- GAUGLITZ, P.A.; BERGSMAN, T.M.; CALEY, S.M. 1994. *Six-phase soil heating for enhanced removal of contaminants: Volatile organic compounds in non-arid soils integrated demonstration, Savannah River Site*. Pacific Northwest Laboratory, Office of Technology Development/U.S. Department of Energy (Technical Report). http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=10193982.
- GAVASKAR, A.; BHARGAVA, M.; CONDIT, W. 2007. *Cost and performance review of Electrical Resistance Heating (ERH) for source treatment*. Naval Facilities Engineering Command/USA (Technical Report). https://frtr.gov/costperformance/pdf/remediation/Navvy-ERH_Review.pdf

- GOEL, A.; MCCONNELL, L.L.; TORRENTS, A. 2007. Determination of vapor pressure-temperature relationships of current – use pesticides and transformation products. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42(4): 343-349. <https://doi.org/10.1080/03601230701309494>
- GOGLEV, R.S.; NEIMAN, M.B. 1968. Thermal oxidative degradation of the simpler polyalkyleneoxides. *Polymer Science U.S.S.R.* 9(5): 2083-2093. [https://doi.org/10.1016/S0032-3950\(68\)80039-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3950(68)80039-5)
- GRANT, G.; MAJOR, D.; SCHOLDS, G.C.; HORST, J.; HILL, S.; KLEMMER, M.R.; COUCH, J.N. 2016. Smoldering Combustion (STAR) for the treatment of contaminated soils: examining limitations and defining success. *Remediation Journal*, 26(3): 27-51. <http://doi.wiley.com/10.1002/rem.21468>
- GRIFFING, V.; CARGYLE, M.A.; CORVESE, L.; EBY, D. 1954. Temperature coefficients of viscosity of some halogen substituted organic compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(335): 1054-1056. <https://doi.org/10.1021/j150521a032>
- HAN, Z.; JIAO, W.; TIAN, Y.; HU, J.; HAN, D. 2020. Lab-scale removal of PAHs in contaminated soil using electrical resistance heating: Removal efficiency and alteration of soil properties. *Chemosphere*, 239(1): 124496. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124496>
- HERON, G.; CARROLL, S.; MCGEE, B.; JUHLIN, R.; DANIEL, J.; INGLE, D.S. 2004. *Steam and ET-DSP combined for DNAPL remediation: full-scale site restoration at young-rainey star center*. In: A.R. Gavaskar, A.S.C. Chen (ed.) Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Ohio, Batelle Press, 2B-05.
- HERON, G.; CARROLL, S.; NIELSEN, S. G. 2005. Full-scale removal of DNAPL constituents using steam-enhanced extraction and electrical resistance heating. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 25(4): 92-107. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2005.00060.x>
- HILLER, E.; ŠEBESTA, M. 2017. Effect of temperature and soil pH on the sorption of ibuprofen in agricultural soil. *Soil and Water Research*, 12(2): 78-85. <https://doi.org/10.17221/6/2016-SWR>
- HODGSON, M.; LEVIN, H.B.; WOLKOFF, P. 1994. Volatile organic compounds and indoor air. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 94(2): 296-303. <https://doi.org/10.1053/ai.1994.v94.a56008>
- HORST, J.; FLANDERS, C.; KLEMMER, M.; RANDHAWA, D. S.; ROSSO, D. 2018. Low-temperature thermal remediation: gaining traction as a green remedial alternative. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 38(3): 18-27. <https://doi.org/10.1111/gwmmr.12295>
- HULSCHER, T.E.M.; CORNELISSEN, G. 1996. Effect of temperature sorption on sorption equilibrium and kinetics of organic micropollutants - a review. *Chemosphere*, 32(4): 609-626. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00345-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00345-2)
- HUON, G.; SIMPSON, T.; HOLZER, F.; MAINI, G.; WILL, F.; KOPINKE, F. D.; ROLAND, U. 2012. In situ radio-frequency heating for soil remediation at a former service station: Case study and general aspects. *Chemical Engineering and Technology*, 35(8): 1534-1544. <https://doi.org/10.1002/ceat.201200027>
- IBEN, I.E.T.; EDELSTEIN, W.A.; SHELDON, R.B.; SHAPIRO, A.; UZGIRIS, E.E.; SCATENA, C.R.; BLAHA, S.R.; SILVERSTEIN, W.B.; BROWN, G.R.; STEGEMEIER, G.L.; VINEGAR, H.J. 1996. Thermal blanket for in-situ remediation of surficial contamination: a pilot test. *Environmental Science and Technology*, 30(11): 3144-3154. <https://doi.org/10.1021/es9506622>
- IZDEBSKA, J. 2016. *Aging and degradation of printed materials*. In: J. Izdebska, S. Thomas Printing on Polymers - Fundamentals and Applications. Pennsylvania, Elsevier, p. 353-370. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37468-2.00022-1>
- JENNINGS, H.Y. 1967. The effect of temperature and pressure on the interfacial tension of

- benzene-water and normal decane-water. *Journal of Colloid And Interface Science*, 24(3): 323-329. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(67\)90257-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(67)90257-3).
- KAMOLPORNWIJIT, W. 1995. *Remediation and reuse of Chromium contaminated soils through cold top ex-site vitrification*. New Jersey's Science & Technology University, New Jersey, Thesis, 87 p.
- KANG, C.U.; KIM, D.H.; KHAN, M.A.; KUMAR, R.; JI, S.E.; CHOI, K.W.; PAENG, K.J.; PARK, S.; JEON, B.H. 2020. Pyrolytic Remediation of Crude Oil-Contaminated Soil. *Science of the Total Environment*, 713: 136498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136498>
- KESSEL, L. 2014. Rapid remediation by in situ gas thermal remediation at dry cleaner contaminated sites. In: EKOS - SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE REMEDIAÇÃO E REVITALIZAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS, São Paulo, *Anais*.
- KINGSTON, J.T.; DAHLEN, P.; JOHNSON, P.; ERIC, F.; WILLIAMS, S. 2010. *Critical Evaluation of State-of-the-Art In Situ Thermal Treatment Technologies for DNAPL Source Zone Treatment*. ESTCP Project ER-0314 (Final Report).
- KURWADKAR, S. 2019. Occurrence and distribution of organic and inorganic pollutants in groundwater. *Water Environment Research*, 91(10): 1001-1008. <https://doi.org/10.1002/wer.1166>
- LEITE, E.C.P. 2020. *Otimização da remediação por processos térmicos através da formação de minerais reativos*. Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, Dissertação de Mestrado, 109 p.
- LI, X.; ZHANG, H.; LUO, Y.; TENG, Y. 2014. Remediation of soil heavily polluted with polychlorinated biphenyls using a low-temperature plasma technique. *Environmental Science and Engineering*, 8(2): 277-283. <https://doi.org/10.1007/s11783-013-0562-8>
- LIMA, B.; LACERDA, L.; BERNARDES, N. 2019. Remediação ET-DSP™ Instalação Underground para Operação Fabril Contínua, alimentada por Grupos de Geradores. In: AESAS, CONFERÊNCIA AESAS – GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS, 1, São Paulo, *Anais*.
- LIU, J.; ZHANG, H.; YAO, Z.; LI, X.; TANG, J. 2019. Thermal desorption of PCBs contaminated soil with calcium hydroxide in a rotary kiln. *Chemosphere*, 220(1): 1041-1046. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.031>
- MA, Y.; DONG, B.; BAI, Y.; ZHANG, M.; XIE, Y.; SHI, Y.; DU, X. 2018. Remediation status and practices for contaminated sites in China: survey-based analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(33): 33216-33224. <https://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-3294-2>
- MACKAY, D.; SHIU, W.Y.; MA, K.C.; LEE, S.C. 2006. *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate of organic chemicals*. Taylor & Francis Group, Florida, 4136 p.
- MORAES, S.L.; TEIXEIRA, C.E.; MAXIMIANO, A.M.S. 2014. *Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas*. IPT/BNDES, São Paulo, 1ª ed., 395 p.
- MORGENSTERN, M.R.; AMARI, J.A.; MACMURRAY, A.M.; FARRAR, M.E.; KILLEEN, T.; BLUNDY, R.F. 2007. Electrical Resistance Heating of Soils at C-Reactor at the Savannah River State. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOILS, SEDIMENTS AND WATER, Amherst, *Report*, 17 p. <http://sti.srs.gov/fulltext/WSRC-STI-2007-00488.pdf>.
- NAVAL FACILITIES ENGINEERING SERVICE CENTER. 1988. *Overview of thermal desorption technology* (Technical Report).
- NAVAL RESEARCH LABORATORY. 1999. *Thermal Plasma Waste Remediation Technology: Historical Perspective and Current Trends* (Technical Report).
- NEWELL, C.J.; ACREE, S.D.; ROSS, R.R.; HULING, S.G. 1995. *Ground water issue*

- *light nonaqueous phase liquids*. USEPA (Technical Report).
- NILSSON, B.; TZOVOLOU, D.; JECZALIK, M.; KASELA, T.; SLACK, W.; KLINT, K.E.; HAESLER, F.; TSAKIROGLOU, C.D. 2011. Combining steam injection with hydraulic fracturing for the *in-situ* remediation of the unsaturated zone of a fractured soil polluted by jet fuel. *Journal of Environmental Management*, 92(3): 695-707. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.004>
- O'BRIEN, L.; DESUTTER, T.M.; CASEY, F.X.M.; KHAN, E.; WICK, A.F. 2018. Thermal remediation alters soil properties - a review. *Journal of Environmental Management*, 206(1): 826-835. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.052>
- OKOYE, C.U.; HAYATDAVOUDI, A. 1990. The effect of temperature and interfacial tension on oil-water relative permeabilities in consolidated and unconsolidated porous media. In: SPE, SPE LATIN AMERICA PETROLEUM ENGINEERING CONFERENCE, Rio de Janeiro, p.14-19. <https://doi.org/10.2118/21067-MS>
- OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. 1989. *Indoor Air Quality: Organic Pollutants*. WHO, Copenhagen, 53 p.
- PAVEL, L.V.; GAVRILESCU, M. 2008. Overview of ex situ decontamination techniques for soil cleanup. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(6): 815-834. <https://doi.org/10.30638/EEMJ.2008.109>
- PERENCIN, A.; EGLI, C.F.; WOLF, J.; GOMES, T.; MANTOVANI, A. 2015. Projeto de remediação desenvolvido no Brasil, aplicação da tecnologia Electrical Resistance Heating (ERH). In: CIMAS - CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 4, São Paulo, *Anais*, 4 p.
- PIRONI, P.; SWITZER, C.; REIN, G.; FUENTES, A.; GERHARD, J.I.; TORERO, J.L. 2009. Small-scale forward smouldering experiments for remediation of coal tar in inert media. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2): 1957-1964. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.184>
- PIRONI, P.; SWITZER, C.; GERHARD, J.I.; REIN, G.; TORERO, J.L. 2011. Self-sustaining smouldering combustion for NAPL remediation: Laboratory evaluation of process sensitivity to key parameters. *Environmental Science and Technology*, 45(7): 2980-2986. <https://doi.org/10.1021/es102969z>
- PORTES, V.L.O. 2002. *Aplicação da dessorção térmica na remediação dos resíduos da limpeza de praias atingidas por derrames de óleo*. 2002. Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 111 p.
- REN, J.; SONG, X.; DING, D. 2020. Sustainable remediation of diesel-contaminated soil by low temperature thermal treatment: Improved energy efficiency and soil reusability. *Chemosphere*, 241(1): 124952. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124952>
- RODRIGUES, F.M. 2019. *Estudo do transporte de calor e das alterações físicas em solo brasileiro associadas com a remediação*. Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, Dissertação de Mestrado, 81 p.
- RUAN, R.; ZHANG, Y.; CHEN, P.; LIU, S.; FAN, L.; ZHOU, N.; DING, K.; PENG, P.; CHENG, Y.; ANDERSON, E.; WANG, Y.; LIU, Y.; LEI, H.; LI, B. 2019. *Biofuels: Introduction*. In: A. Padey, C. Larroche, C.G. Dussap, E.S.K. Gnansounoukhanal, S. Ricke (eds.) *Biofuels: Alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels*. Elsevier, p. 3-43.
- SANTOS, E.; UNGARI, H.C.N.; SANTOS, M.B.D. 2008. *Principais técnicas de remediação e gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos no Estado de São Paulo*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Monografia, 129
- SCHWARZENBACH, R.; GSCHWEND, M.; IMBODEN, D.M. 2002. *Transport by Random Motion*. In: R. Schwarzenbach, M. Gschwend, D.M. Imboden (eds.)

- Environmental Organic Chemistry. Wiley-Interscience, p. 777-825.
- SERVMAR. 2019. Medida de remediação em curto prazo viabiliza a implantação de condomínio residencial em terreno contaminado com solventes clorados. *In: AESAS - CONFERÊNCIA DE ÁREAS CONTAMINADAS*, São Paulo, *Anais*.
- SHEIKHAVANDI, T. 2015. *Soil contamination*. *In: N.G. Medjimurec (ed.) Handbook of Research on Advancements in Environmental Engineering*. IGI Global, Pennsylvania, p. 145-146.
- SHU, X.; LI, Y.; HUANG, W.; CHEN, S.; XU, C.; ZHANG, S.; LI, B.; WANG, X.; QING, Q.; LU, X. 2020. Rapid vitrification of uranium-contaminated soil: Effect and mechanism. *Environmental Pollution*, 263(B): 114539. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114539>
- SMITH, F.L.; HARVEY, A.H. 2007. Avoid common pitfalls when using Henry's law. *Chemical Engineering Progress*, 103(9): 33-39.
- SONG, W.; VIDONISH, J.E.; KAMATH, R.; YU, P.; CHU, C.; MOORTHY, B. 2019. Pilot-scale pyrolytic remediation of crude-oil-contaminated soil in a continuously-fed reactor: treatment intensity trade-offs. *Environmental Science & Technology*, 53(4): 2045-2053. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05825>.
- SPEIGHT, J. 2004. *Inorganic Chemistry*. *In: J. Speight (ed.) Lange's Handbook of Chemistry*. New York, McGraw-Hill, p. 13-428.
- SPINA, R.; COELHO, R.; GENTHNER, C. 2007. Remoção de fase livre por aquecimento in situ. *In: EKOS - SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE REMEDIAÇÃO E REVITALIZAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS*, São Paulo, *Anais*.
- STEGEMEIER, G.L.; VINEGAR, H.J. 2001. *Thermal conduction heating for in-situ thermal desorption off soils*. *In: C.H. Oh (Ed.) Hazardous & Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Florida, Ch. 4.6-1.
- STEPHENSON, K.M.; NOVAKOWSKI, K.; DAVIS, E.; HERON, G. 2006. Hydraulic characterization for steam enhanced remediation conducted in fractured rock. *Journal of Contaminant Hydrology*, 82(3): 220-240. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2005.10.002>
- STIMSON, H.F. 1969. Some precise measurements of the vapor pressure of water in the range from 25 to 100 °C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 73(5): 493-496. <https://doi.org/10.6028/jres.073A.039>
- STROO, H.F.; WARD, C.H. 2010. *In situ remediation of chlorinated solvent plumes*. Springer-Verlag, New York, 786 p.
- STROO, H.F.; LEESON, A.; MARQUSEE, J.A.; JOHNSON, C.; WARD, C.H.; KVANAUGH, M.C.; SALE, T.C.; NEWELL, C.J.; PENNEL, K.D.; LEBRÓN, C.A.; UNGER, M. 2012. Chlorinated ethene source remediation: Lessons Learned. *Environmental Science & Technology*, 46(12): 6438-6447. <https://dx.doi.org/10.1021/es204714w>
- SUTHERSAN, S.S. 1999. *Remediation engineering - Design concepts*. CRC Press LLC, Florida, 361 p.
- SWAIN, N.; SINGH, S.K.; PANDA, D.; CHAKRAVORTTY, V. 2001. Viscosities, densities and excess properties of binary mixtures of di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid (DEHPA) with benzene, toluene and ortho-xylene. *Journal of Molecular Liquids*, 94(3): 233-248. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(01\)00271-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00271-9).
- TSE, K.K.C.; LO, S.L. 2002. Desorption kinetics of PCP-contaminated soil: Effect of temperature. *Water Research*, 36(1): 284-290. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00191-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00191-9).
- USACE – UNITED STATES ARMY CORPS OF ENGINEERS. 2009. *Design: In situ thermal remediation*. USACE (Technical Report).
- USACE – UNITED STATES ARMY CORPS OF ENGINEERS. 2014. *Design: in situ thermal remediation engineer manual*. USACE (Technical Report).

- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1997. *Analysis of Selected Enhancements for Soil Vapor Extraction*. USEPA (Technical Report).
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2000. *Innovative remediation technologies: field-scale demonstration projects in North America: Year 2000 Report*. USEPA (Technical Report).
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1991. *Innovative treatment technologies: Semi-annual status report*. USEPA (Technical Report).
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1992a. *Pyrolysis treatment*. USEPA (Technical Report).
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1992b. *Vitrification technologies for treatment of hazardous and radioactive waste*. USEPA (Technical Report).
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1994. *Remediation technologies, screening matrix and reference guide*. USEPA (Technical Report).
- VIDONISH, J.E.; ZYGOURAKIS, K.; MASIELLO, C.A.; SABADELL, G.; ALVAREZ, J.J. 2016. Thermal treatment of hydrocarbon-impacted soils: a review of technology innovation for sustainable remediation. *Engineering*, 2(4): 426-437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eng.2016.04.005>
- VIENNA, J.D. 2010. Nuclear waste vitrification in the United States: Recent developments and future options. *International Journal of Applied Glass Science*, 1(3): 309-321. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00023.x>.
- WANG, H.; LIU, S.; DU, S. 2013. *The investigation and assessment on groundwater organic pollution*. In: M.N. Rashed (ed.) *Organic Pollutants: Monitoring, Risk and Treatment*. IntechOpen, Rijeka, p. 87-110.
- WANG, Q.; YAN, J.; TU, X.; CHI, Y.; LI, X.; LU, S.; CEN, K. 2009. Thermal treatment of municipal solid waste incinerator fly ash using DC double arc argon plasma. *Fuel*, 88(5): 955-958. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.12.011>
- WEBER CONSULTORIA E ENGENHARIA AMBIENTAL. 2019. Projeto piloto no Brasil para aplicação da tecnologia experimental Electrical Resistance Heating (ERH). In: AESAS - CONFERENCIA DE ÁREAS CONTAMINADAS, São Paulo, *Anais*.
- YEUNG, A.T. 2009. Remediation Technologies for Contaminated Sites. In: ISGE - INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GEOENVIRONMENTAL ENGINEERING, Hangzhou, China, *Proceedings*, 41 p.
- ZHAO, C.; DONG, Y.; FENG, Y.; LI, Y.; DONG, Y. 2019. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: a review. *Chemosphere*, 221: 841-855. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.079>.

Endereço das autoras:

Ellen Caroline Puglia Leite – Programa de Pós-Graduação em Análise Ambiental Integrada – Universidade Federal de São Paulo, *campus* Diadema, Rua São Nicolau, 210, 4º andar, Centro, CEP 09913-030, Diadema, SP, Brasil. *E-mail*: ellenpuglia14@gmail.com

Mirian Chieko Shinzato e Juliana Gardenalli de Freitas – Departamento de Ciências Ambientais, Laboratório Multidisciplinar em Mineralogia, Água e Solo, Universidade Federal de São Paulo, *campus* Diadema, Rua São Nicolau, 210, 4º andar, Centro, CEP 09913-030, Diadema, SP, Brasil. *E-mails*: mirian.chieko@unifesp.br, jgfreitas@unifesp.br

Artigo recebido em 1 de julho de 2020, aceito em 22 de agosto de 2020.