

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

GABRIELA PAUPITZ MENDES

**ANÁLISE CRÍTICA DE TECNOLOGIAS APLICADAS *IN SITU* PARA  
REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADOS COM  
CREOSOTO**

São Paulo

2020

GABRIELA PAUPITZ MENDES

**ANÁLISE CRÍTICA DE TECNOLOGIAS APLICADAS *IN SITU* PARA  
REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADOS COM  
CREOSOTO**

**Versão Corrigida**

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador(a): MSc. Lélia Cristina da Rocha Soares

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

#### Catálogo-na-publicação

Mendes, Gabriela Paupitz

Análise crítica de tecnologias aplicadas in situ para remediação de solo e água subterrânea contaminados com creosoto / G. P. Mendes -- São Paulo, 2020.

45 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Contaminação do solo 2.DNAPL 3.Biorremediação 4.Tratamento térmico  
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, em primeiro lugar, pela vida e pela saúde.

Ao meu marido, Luciano, meus pais, Sueli e Edison, e irmão, Lucas: sem eles eu não teria conseguido terminar esse trabalho depois do nascimento do meu Miguel.

À minha orientadora e amiga, Prof<sup>a</sup>. Lélia, por tirar várias dúvidas durante o curso, e pelo suporte, compreensão e apoio no desenvolvimento desse trabalho.

Às minhas amigas e colegas de curso: Rayanne, Vivian e Maria Clara, pelas ajudas durante os estudos e grupos de trabalho, e pela amizade que se fortaleceu nesses últimos dois anos.

À Prof<sup>a</sup>. Marilda e Equipe de Coordenação, pela bolsa de estudos e oportunidade de ser tutora do curso.

## RESUMO

MENDES, Gabriela Paupitz. Análise crítica de tecnologias aplicadas *in situ* para remediação de solo e água subterrânea contaminados com creosoto. 2020. 45 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Áreas contaminadas com creosoto são um problema enfrentado por muitos países, devido aos riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Isso porque o creosoto é uma mistura oleosa complexa, formada principalmente por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que são compostos carcinogênicos e mutagênicos. Por isso, a remediação dessas áreas é foco de vários estudos. Nesta monografia serão compiladas informações de artigos científicos e outras publicações, nacionais e internacionais, que discutem o tratamento *in situ* de solo e água subterrânea contaminados com creosoto. As tecnologias destacadas foram: biorremediação, oxidação química, lavagem de solo e tratamento térmico. Os trabalhos começaram a ser publicados por volta dos anos 80 e estudos com biorremediação são os mais frequentes, apesar dessa técnica não ser a mais eficiente para a degradação de HPAs. Hoje sabe-se que a combinação de duas ou mais técnicas pode apresentar melhores resultados, e elas podem ser aplicadas tanto ao mesmo tempo em partes diferentes de uma mesma área quanto em momentos diferentes ao longo do processo de remediação.

Palavras-chave: Contaminação do solo. DNAPL. Biorremediação. Tratamento térmico.

## ABSTRACT

MENDES, Gabriela Paupitz. Critical analysis of in situ remediation technologies for soil and groundwater contaminated with creosote. 2020. 45 p. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Creosote-contaminated areas are a problem faced by many countries. Creosote is a complex oily mixture, formed mainly by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are carcinogenic and mutagenic compounds. Thus, creosote presents risks to human health and to the environment and the remediation of these areas is the focus of several studies. This thesis will compile information from national and international literature which discuss the *in situ* treatment of soil and groundwater contaminated with creosote. The highlighted technologies were bioremediation, chemical oxidation, soil washing and thermal remediation. The studies began to be published around the 1980s and studies with bioremediation are the most frequent, although this technique is not the most efficient for PAHs degradation. Today, it is known that the combination of two or more techniques can give better results. The chosen techniques can be applied both at the same time in different parts of the same area and/or at different times throughout the remediation process.

Keywords: Soil contamination. DNAPL. Bioremediation. Thermal treatment.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	8
2. OBJETIVO.....	10
2.1 Objetivos específicos.....	10
3. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO .....	11
4. METODOLOGIA .....	12
5. AS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO .....	13
5.1 Biorremediação.....	15
5.1.1 Estudos voltados para a degradação de HPAs.....	17
5.2 Oxidação química <i>in situ</i> (ISCO) .....	20
5.2.1 Ozônio.....	23
5.2.2 Processo Fenton .....	23
5.2.3 Persulfato .....	23
5.2.4 Permanganato.....	24
5.3 Lavagem do solo.....	25
5.4 Tratamento térmico.....	27
6. ANÁLISE DAS TÉCNICAS .....	31
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	36

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo da ação dos microrganismos durante o processo de biorremediação. ....	16
Figura 2– Esquema representativo do sistema de operação da oxidação química <i>in situ</i> . ....	21
Figura 3 – Esquema representativo do sistema de lavagem do solo <i>in situ</i> . ....	25
Figura 4 – Esquema de remediação por tratamento térmico. ....	28
Figura 5 – Concentração no solo de HPAs do creosoto com 2 e 3 anéis aromáticos durante a remediação térmica a 320 °C. ....	29
Figura 6 – (a) Saturação dos fluidos do experimento durante a remediação a 320 °C; e (b) comparação entre a saturação de NAPLs com variação da temperatura. ....	29
Figura 7 – Esquema representativo da combinação de ISCO e biorremediação para tratamento de solo contaminado com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). ....	33



## 1. INTRODUÇÃO

O creosoto é uma mistura oleosa complexa derivada da destilação do alcatrão de hulha, que pode conter mais de 200 compostos. Antigamente, esse óleo era utilizado para preservar e impermeabilizar a madeira das linhas férreas e postes de linhas de energia. O uso recorrente resultou em derramamentos e vazamentos em tanques de armazenamento, por negligência ou de forma acidental, o que contribuiu para a contaminação do solo e, conseqüentemente, das águas subterrâneas (BECKER et al., 2001; CHOUDHARY et al., 2002; ISOSAARI et al., 2007; KULIK et al., 2006; MATEUS et al., 2008; MORET et al., 2007; MUELLER et al., 1989; RASMUSSEN et al., 2002; SIMARRO et al., 2013). Hoje em dia, esse óleo ainda é usado em certas operações de tratamento de madeira e como componente de tetos e piche de estrada (BEZZA; CHIRWA, 2016; KUEPER et al. 2003; NEWELL et al., 1995).

Mais de 30 diferentes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) podem estar presentes em uma fonte de contaminação por creosoto, com HPAs formados desde dois até sete anéis aromáticos (JUHASZ et al., 1996). Apesar da composição dessa mistura ser muito variada, tanto devido a diferenças na matéria prima utilizada quanto ao próprio processo de destilação (cuja faixa de temperatura de ebulição pode estar entre 200 °C e 360 °C (BROWN et al., 2006)), cerca de 85% em peso molecular dos compostos presentes no creosoto consiste em HPAs (MUELLER et al., 1989; THOMSON et al., 2008). Por isso, muitos estudos relacionados às técnicas de remediação do creosoto são voltados para a degradação de HPAs, a fim de avaliar a concentração residual desses compostos no meio após a aplicação do tratamento (LÓPEZ et al., 2008; SINGH; HARITASH, 2019; SHARAK GENTHNER, 1997; TRINE et al., 2019). Os HPAs são compostos carcinogênicos e mutagênicos, capazes de causar efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente (HENKLER et al., 2012; POLCARO et al., 2008).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) identificou como Poluentes Prioritários os seguintes HPAs presentes no creosoto: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(bk)fluoranteno, dibenzo(a)pireno, dibenzo(ah)antraceno, indeno(123cd)pireno e benzo(ghi)perileno (HICKNELL et al., 2018); estes equivalem entre 20 e 40% do total de HPAs na mistura. Além dos HPAs, compostos fenólicos e do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, respectivamente) também podem estar entre os constituintes do creosoto (ARVIN; FLYVBJERG, 1992; JURYS et al., 2013).

Devido às características físico-químicas, como densidade variando entre 1,010 e 1,130 kg/m<sup>3</sup> (KUEPER et al., 2003), o creosoto se apresenta como um DNAPL, do inglês *dense non-aqueous*

*phase liquid*. Ou seja, é um óleo imiscível em água e mais denso que a água. Portanto, quando está presente em subsuperfície, o creosoto se comporta como uma fase líquida separada da água, chamada de DNAPL. Após um vazamento de creosoto, dependendo do volume, esse óleo é capaz de migrar verticalmente pela zona não saturada. Ainda, gotículas de óleo podem ficar aprisionadas nos poros, durante o seu percurso descendente em subsuperfície, formando uma fase conhecida como fase DNAPL residual (KUEPER et al., 2003), e parte do contaminante pode ficar sorvido na matéria orgânica do solo, formando a fase sorvida (LUTHY et al., 1997; RIVAS, 2006). E, finalmente, pode ocorrer o desenvolvimento de uma pluma de contaminação, onde os compostos de maior solubilidade são diluídos na água subterrânea e podem atingir longas distâncias em relação à fonte de contaminação, caracterizando a fase dissolvida (FORSEY, 2004; SHAFIEIYOUN; THOMSON, 2018; JÚLIO et al., 2019).

Para eliminar ou reduzir os riscos causados pela presença do creosoto, é necessário utilizar tecnologias de remediação na área. Quando aplicadas *in situ*, o tratamento ocorre no próprio local da contaminação, por exemplo através da adição de reagentes como oxidantes, para a oxidação química, ou nutrientes, no caso da biorremediação. Além disso, outras técnicas como lavagem de solo e tratamento térmico também podem ser aplicadas *in situ*. A escolha da técnica de remediação pode variar, a depender das características da área e da contaminação, dos riscos associados, da regulamentação local e do orçamento disponível (KUEPER et al., 2003; SINGH; HARITASH, 2019).

## **2. OBJETIVO**

O objetivo dessa monografia é apresentar e discutir as tecnologias de remediação *in situ* para áreas contaminadas com creosoto que foram estudadas e publicadas em artigos científicos.

### **2.1 Objetivos específicos**

- Compilar informações encontradas em artigos científicos a fim de reunir referências que discutam a remediação *in situ* de áreas contaminadas com creosoto ou dos compostos que o constituem;
- Apresentar informações gerais a respeito das técnicas discutidas;
- Fazer uma análise crítica das técnicas discutidas, com base em suas vantagens e desvantagens.

### 3. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Devido à complexidade dos compostos contidos no creosoto, sua persistência no meio e os riscos ecológicos e à saúde humana, é importante que as informações acerca das técnicas de remediação dessa mistura complexa sejam compiladas. Além disso, as técnicas aplicadas *in situ* apresentam maior viabilidade de aplicação, se comparada às técnicas *ex situ*, e são muito utilizadas. Assim, com a compilação desses dados, será possível comparar as vantagens e desvantagens de cada técnica aqui discutida, além de avaliar as condições em que cada técnica pode ser aplicada. O presente trabalho torna-se importante porque não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que faça uma revisão de tecnologias de remediação *in situ* aplicadas ao creosoto.

#### 4. METODOLOGIA

A metodologia aplicada nesse trabalho abrangeu o seguinte:

- Pesquisa bibliográfica na literatura nacional e internacional, para fundamentação teórica do tipo de contaminante em foco, o creosoto, e que estejam relacionadas às técnicas de remediação *in situ* para áreas contaminadas com creosoto;
  - Sistemas de busca utilizados: Periódicos CAPES; Base de Dados: *Web of Science*
  - Pesquisa em documentos de órgãos ambientais: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*)
- Análise crítica das informações dos trabalhos quanto à eficiência das técnicas discutidas.

## 5. AS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Pesquisas relacionadas ao óleo creosoto começaram a ser publicados nos anos 1920-1930, principalmente voltadas para o estudo de suas propriedades (DYRENFORTH, 1924; GILLANDER et al., 1934; FROSCHE, 1935a; 1935b; 1935c; 1936) e suas aplicações (BUCKMAN, 1936; RHODES AND GARDNER, 1930; FELLOWS, 1937; SCHMITZ AND ZELLER, 1921). Alguns estudos iniciais tratavam, ainda, de aspectos relacionados às características carcinogênicas dos compostos do creosoto (COOKSON, 1924; BECK, 1938; SALL et al., 1940). Atualmente, os estudos buscam entender os problemas causados pelos diferentes compostos, principalmente relacionados aos riscos à saúde humana e ao meio ambiente (HEBISCH et al., 2020; LIANG et al., 2019; PARAJULI et al., 2017; SPEKREIJSE et al., 2019; VILNIŠKIS; VAIŠKŪNAITIS, 2017; WANG et al., 2015).

Os problemas relacionados às áreas contaminadas com creosoto e, conseqüentemente, as pesquisas sobre o assunto surgiram por volta dos anos 1980, quando países da Europa (ARVIN; FLYVBJERG, et al., 1992; ELLIS et al., 1991; HENNINGSSON, 1983; ZEMANEK et al., 1997) e da América do Norte (BAUD-GRASSET et al., 1993; BEDIANT et al., 1984; GURPRASAD et al., 1995; MCGINNIS et al., 1991; MILLET et al., 1998) passaram a se preocupar com os níveis de contaminação atingindo a água subterrânea. Devido à complexa composição do creosoto, diversos tipos de contaminante são encontrados nas áreas contaminadas por esse óleo e, portanto, podem apresentar diferentes riscos para o meio ambiente e à saúde humana (SEARLE, 1984; DURANT et al., 1996).

Em 1995, Wild e Jones (1995) estimaram que 25.000 toneladas de HPAs eram depositados no meio ambiente anualmente, no Reino Unido. Em 1998, o Departamento do Meio Ambiente do Reino Unido estimou a produção de aproximadamente 40.000 toneladas de creosoto por ano. Desse total, 25% era utilizado na indústria, 50% para tratamento de madeira e 25% era exportado para outros países (GEVAO; JONES, 1998). Nos Estados Unidos, aproximadamente 177 milhões de litros de creosoto era produzido em 1986 (USITC, 1987).

No Brasil, madeira tratada com creosoto começou a ser utilizada entre 1880 e 1884 e a primeira usina para tratamento de dormentes com creosoto foi instalada em Juiz de Fora, Minas Gerais, entre 1902 e 1904. Entretanto, comparado com outras substâncias químicas utilizadas para o tratamento de madeira no país, como arseniato de cobre cromatado e borato de cobre cromatado, o uso do creosoto aconteceu em menor escala (VIDAL et al., 2015). Casos de contaminação por creosoto podem ter repercussão significativa na contaminação da água subterrânea, a partir da presença dessa substância no solo. Um exemplo é o principal problema ambiental que atingiu

a reserva biológica da União, no Rio de Janeiro, Brasil, onde solo e mananciais da área estão contaminados com creosoto. A região de preservação florestal, delimitada pelas cidades de Macaé, Casimiro de Abreu e Rio das Ostras, foi contaminada devido a derramamentos de creosoto utilizado para a preservação de dormentes de madeira das linhas ferroviárias que passaram pela região na década de 60 a 90 (VIANNA et al., 2016).

As áreas contaminadas com creosoto geralmente encontram-se nessa situação há muitos anos. O período de duração da contaminação no solo é um fator que influencia na escolha dos processos de remediação, uma vez que, quanto mais antiga é a contaminação, maior é a sorção dos compostos às partículas de solo e, conseqüentemente, mais difícil de serem degradados (POLLARD et al., 1994; VALDERRAMA et al., 2009). Diante disso, estudos em laboratório com solos artificialmente contaminados possivelmente apresentarão resultados diferentes daqueles que seriam observados na realidade.

Eriksson et al. (2000) avaliaram a diferença entre a biodegradação de HPAs presentes em solo contaminado por creosoto há muitos anos e compostos recém-adicionados ao mesmo solo. Foi observado que os compostos adicionados foram consumidos mais rapidamente, em comparação com aqueles presentes no solo há muitos anos. Os pesquisadores constataram a forte sorção dos HPAs ao solo a partir dos ensaios onde foi empregada agitação mecânica do sistema. Nesses casos, houve efeito significativo na degradação dos HPAs, o que indica a baixa biodisponibilidade desses compostos devido à sorção no meio, dificultando sua degradação.

Geralmente, os estudos avaliam a eficiência da técnica de remediação a partir da evolução das concentrações de contaminantes no meio. Entretanto, a toxicidade após a aplicação do processo é um fator que deve ser levado em consideração para a escolha do tratamento adequado. Isto é, a redução da concentração dos contaminantes após a remediação não pode ser considerado um indicativo de redução da toxicidade no meio. A degradação incompleta dos compostos inicialmente presentes pode resultar na formação de compostos intermediários de maior toxicidade. Conseqüentemente, a combinação das análises químicas, que avaliam os níveis de contaminantes no meio, com testes de toxicidade é recomendada para o monitoramento do progresso da técnica de remediação aplicada (PHILLIPS et al., 2000).

Mueller et al. (1989) alertam para as limitações que podem existir em estudos realizados em laboratório. Nesses casos, os resultados podem indicar um potencial de degradação que não retrata a realidade, uma vez que o ambiente *in situ* possui características intrínsecas, como a presença de outros compostos orgânicos. Além disso, pode haver dificuldade em descrever a degradação de uma mistura de compostos. Millette et al. (1998) estudaram o processo de biodegradação e afirmam que estudos em batelada podem apresentar resultados

significativamente diferentes de estudos em coluna. No último caso, a comunidade microbiana é continuamente exposta ao fluxo contínuo da mistura de contaminantes, situação que representa melhor as condições reais do meio, além de permitir uma melhor observação das interações no sistema. Portanto, para analisar os resultados de determinada técnica de remediação, estudos em escala piloto também devem ser realizados, a fim de permitir uma melhor avaliação da situação da área.

A seguir serão apresentadas quatro técnicas aplicadas *in situ* para remediar áreas contaminadas com creosoto.

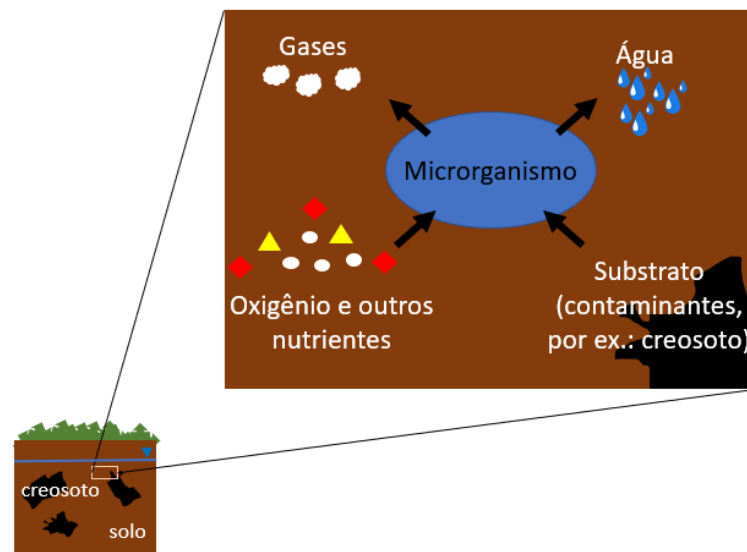
### 5.1 Biorremediação

A biorremediação é uma técnica aplicada *in situ* e considerada de baixo custo quando comparado a outras técnicas, como incineração, lavagem do solo, extração de vapores etc. Além disso, é um processo potencialmente seguro para o meio ambiente e à saúde humana. Entretanto, sua eficiência depende muito do tipo de contaminante e da sua concentração, das propriedades do solo, da atividade microbiana e das condições redox do meio. Ainda, o tempo de duração do processo é variável, sendo considerando lento na maioria das vezes. O sucesso da biorremediação está intrinsecamente relacionado à observância e controle desses parâmetros (ALLARD; NEILSON, 1997; ERIKSSON et al., 2000; PHILLIPS et al., 2000a, 2000b; POLLARD et al., 1994).

A biorremediação *in situ* visa estimular a atividade microbiana na subsuperfície, tanto na zona vadosa quanto na zona saturada (POLLARD et al., 1994), sendo mais comum sua aplicação no segundo caso, pois geralmente é necessário que o composto esteja na fase aquosa para entrar na célula microbiana, onde ocorrem as etapas do processo de degradação. Em alguns casos, é possível que compostos sejam transformados por enzimas extracelulares. Essa técnica explora, portanto, a capacidade de microrganismos catabolizarem uma variedade de compostos orgânicos. A Figura 1 exemplifica o processo de biorremediação na zona saturada. Quando acontece de forma adequada, a biorremediação resulta na conversão de compostos tóxicos em compostos menos nocivos (MUELLER et al., 1989). Alguns exemplos dos gêneros de microrganismos capazes de degradar HPAs são: *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Cellulomonas*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Aeromonas*, *Xanthomonas*, *Acinetobacter*, *Corynebacterium* e *Enterobacter* (WU et al., 2013).



Figura 1 – Exemplo da ação dos microrganismos durante o processo de biorremediação.



Fonte: Adaptado de US EPA (2012).

Júlio et al. (2019) avaliaram comunidades bacterianas a partir de amostras de água coletadas em poços divididos em dois grupos: sem e com contaminação. Os autores perceberam a diversidade da comunidade bacteriana presente em cada grupo e destacaram o enriquecimento de determinados grupos de bactérias nos poços contaminados com creosoto, em relação ao grupo de poços não contaminados. Nesse caso, foi possível confirmar a presença de microrganismos capazes de degradar diferentes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na área de estudo, cuja atividade pode ser estimulada sob condições físico-químicas apropriadas e adição de nutrientes no meio. Essas variações ilustram a dinâmica e versatilidade das comunidades de microrganismos, o que é uma das vantagens da técnica de biorremediação. Além dos compostos orgânicos (contaminantes), a presença de oxigênio e nutrientes inorgânicos essenciais (por exemplo, nitrogênio, fósforo, enxofre e potássio) em quantidades adequadas no meio permitirão o desenvolvimento da população microbiana (MUELLER et al., 1989). Entretanto, a baixa biodisponibilidade dos compostos orgânicos no solo, ou seja, a fração de compostos (também chamada de substrato) disponível para o ataque dos microrganismos, é um dos fatores que podem restringir o progresso da biorremediação (POLLARD et al., 1994). Diante disso, no caso de compostos que possuem baixa solubilidade em água, pode ser necessário aplicar surfactantes ou agentes emulsificantes no meio para acelerar a degradação (BEZZA; CHIRWA, 2016, 2017; TELESÍNSKI. et al., 2019).

Os processos de biodegradação podem ocorrer tanto sob condições aeróbicas quanto anaeróbicas. Sob condições aeróbicas, oxigênio é o aceptor de elétrons para o processo

oxidativo de degradação, mas se houver esgotamento desse composto, a condição anaeróbica prevalece e outro composto, como íons férricos, será utilizado como acceptor de elétrons (POLLARD, et al., 1994). A biodegradação de HPAs, principais compostos do creosoto, já foi observada tanto sob condições aeróbicas quanto anaeróbicas (BIANCHIN et al., 2006; CHIBWE et al., 2015; GENTHNER et al., 1997; HARITASH; KAUSHIK, 2009; MILLETTE et al., 1998; MUELLER et al., 1991a; PHILLIPS et al., 2000a).

Atagana (2003) conduziu um estudo piloto de *landfarming*, em conjunto com a bioestimulação e a bioaugmentação, a fim de tratar solos contaminados com creosoto na África do Sul. Essa é uma técnica de biorremediação aplicada na superfície do solo contaminado (18,8% argila; 18,8% silte; 62,5% areia). Ocorre a volatilização das frações leves do contaminante e as frações pesadas são degradadas por processos biológicos. A concentração inicial de creosoto no meio era de 258,3 g kg<sup>-1</sup> (25,83% (w/w)) e um total de 500 kg de solo foi coletado para o estudo. A massa de 25 kg de solo foi colocada nos reatores, com 56 cm de diâmetro por 22 cm de profundidade. Foram aplicados 9 tratamentos diferentes em duplicata, incluindo 2 controles. Em cada um dos reatores houve variações específicas das condições de operação. Os resultados indicaram que, dentre os motivos para as altas concentrações de creosoto no solo após tanto tempo de contaminação estão a baixa aeração e/ou inacessibilidade dos poluentes aos microrganismos, o que dificultou a biodegradação desses compostos. Esse resultado é esperado, uma vez que os constituintes do creosoto são, em sua maioria, HPAs; ou seja, compostos orgânicos e, conseqüentemente, hidrofóbicos. Nos reatores onde houve adição de suplementos na forma de (1) nutrientes para os microrganismos endógenos do solo e (2) lodo de esgoto foram obtidos os melhores resultados, tanto em termos de redução da concentração de creosoto (de 258,3 para 29,1 e 36 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente) quanto em relação à população de microrganismos capazes de degradar o creosoto.

### **5.1.1 Estudos voltados para a degradação de HPAs**

A biodegradação de compostos individuais presentes no creosoto, como HPAs e compostos fenólicos, é muito estudada (BUMPUS et al., 1985; MIKESSELL AND BOYD, 1986; SUTHERLAND, 1992; PHILLIPS et al., 2000a). Entretanto, para avaliar a biodegradação do creosoto, é necessário utilizar, se não o próprio óleo, ao menos misturas desses compostos. Sendo assim, devido à complexidade do creosoto e o fato de que relativamente poucos HPAs representam cerca de 40-45% dessa mistura, muitos pesquisadores optam por utilizar uma mistura sintética dos principais HPAs geralmente encontrados em sua composição (MUELLER

et al., 1989; DAVIS et al. 1993; KENNES; LEMA, 1994; JUHASZ et al., 1996; GENTHNER. et al., 1997). Além disso, nos ensaios feitos em laboratório, geralmente são utilizados microrganismos isolados de uma área real contaminada com creosoto, para avaliar sua capacidade de degradação (STRINGFELLOW; AITKEN, 1995; ERIKSSON et al., 2000; KULIK et al., 2006) e os estudos são voltados tanto para água subterrânea quanto para amostras de sedimento e/ou solo contaminado.

Mueller et al. (1991a, 1991b) avaliaram 42 compostos-alvo do creosoto presentes em uma área localizada nos Estados Unidos. Os autores utilizaram microrganismos endógenos do solo local para avaliação da eficiência da biorremediação. Os HPAs analisados foram divididos nos Grupos 1, 2 e 3, de acordo com o número de anéis da sua estrutura (2, 3 e 4 ou mais anéis, respectivamente). Para o estudo conduzido com amostras de água subterrânea, perceberam que, uma vez que as concentrações de oxigênio e nutrientes inorgânicos foram satisfeitas, os microrganismos foram capazes de degradar a maioria dos contaminantes orgânicos dissolvidos pertencentes ao Grupo 1 de HPAs e os compostos fenólicos, observando mudanças significativas em 8 dias de incubação. Entretanto, HPAs dos Grupos 2 e 3 foram degradados mais lentamente. Destacam-se os HPAs com elevado peso molecular, que não apresentaram variações significativas de concentração no meio, mesmo após 5 dias de incubação; no total, 53% desses HPAs foram degradados (MUELLER et al., 1991a).

Mueller et al. (1991b) avaliaram também a biodegradação em fase sólida, tanto para solo superficial quanto para sedimentos. Concluíram que, no caso de aplicação em larga escala, a estratégia de biorremediação estudada pode não atingir os padrões ambientais necessários mesmo após um período de 90 dias. Os autores destacam, ainda, que as perdas por volatilização, principalmente do naftaleno, foram mais significativas nos ensaios com sedimentos. Além de poderem resultar em uma superestimativa dos resultados obtidos, caso não sejam contabilizadas, essas perdas abióticas podem ser significativas para processos em larga escala. A biodegradação da fase sólida não foi eficiente na degradação de HPAs de elevado peso molecular, provavelmente devido à baixa biodisponibilidade desses compostos. Esse comportamento também foi observado por outros autores (DAVIS et al. 1993; PARK et al., 1990; RUTHERFORD et al., 1997; ERIKSSON et al., 2000).

Como esperado, os HPAs de baixo peso molecular geralmente são mais facilmente biodegradados, enquanto aqueles de alto peso molecular são mais persistentes no meio. No último caso, o processo de biodegradação não ocorre ou ocorre com dificuldade diante das características desses compostos, como por exemplo a baixa solubilidade em água (JUHASZ; NAIDU, 2000).

Juhasz et al. (1996) observaram que a habilidade dos microrganismos degradarem HPAs de alto peso molecular é afetada pela presença de HPAs de baixo peso molecular. Os autores constataram melhora na degradação de HPAs com cinco a sete anéis aromáticos na presença de HPAs de baixo peso molecular (dois e três anéis aromáticos), quando comparado à ensaios de tratamento individual com benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno. Esse comportamento é, provavelmente, um resultado do aumento da atividade metabólica devido à presença de compostos mais facilmente degradáveis. Nesse caso, podem ter ocorrido processos de cooperação metabólica denominados de co-metabolismo. HPAs menos complexos (2-3 anéis aromáticos) e os produtos de sua degradação servem como indutores da degradação de HPAs de elevado peso molecular (mais complexos) (CERNIGLIA; HEITKAMP, 1989; BOLDRIN et al. 1993; LEHTO et al., 2003).

Diante das características físico-químicas do creosoto, áreas com essa mistura apresentam contaminação em mais de um meio da subsuperfície (solo, água subterrânea e vapor). Dessa forma, os componentes do creosoto podem se particionar nas fases sorvida, dissolvida e vapor, além do composto puro (fase NAPL ou fase livre). Além disso, a matriz do solo é formada por compostos orgânicos e inorgânicos, diante dos quais os contaminantes podem se comportar de diferentes formas. A heterogeneidade do solo também representa uma dificuldade em relação à caracterização do meio e o entendimento dos processos que ocorrem em subsuperfície (POLLARD et al., 1994). Fatores como o volume de contaminante derramado, a área de infiltração, a duração do derramamento, as condições de fluxo de água subterrânea em subsuperfície e as propriedades da mistura e da matriz do solo influenciam nos processos de particionamento dos HPAs e demais compostos do creosoto nas diferentes fases (MERCER; COHEN, 1990).

Nesse contexto, Rutherford et al. (1998) atribuíram a redução do potencial de biodegradação dos compostos a depender da sua presença na fase orgânica do solo (fase sorvida) ou em fase livre, ao trapeamento dos contaminantes entre as partículas de solo (fase residual) e à baixa difusão dos HPAs no solo para as áreas de atividade microbiana. Os autores concluíram que a presença da fase livre no meio é mais significativa para o controle da biodegradação do que os demais fatores, como a fração orgânica do solo. Ou seja, a interação entre compostos potencialmente biodegradáveis quando há fase livre no meio resulta em baixas concentrações desses compostos em fase dissolvida, reduzindo as taxas de biodegradação. Determinar a fração biodisponível dos compostos no meio antes de iniciar o projeto de biorremediação pode representar uma estimativa do nível máximo de biodegradação possível de ser atingido (SABATÉ et al., 2006).

## 5.2 Oxidação química *in situ* (ISCO)

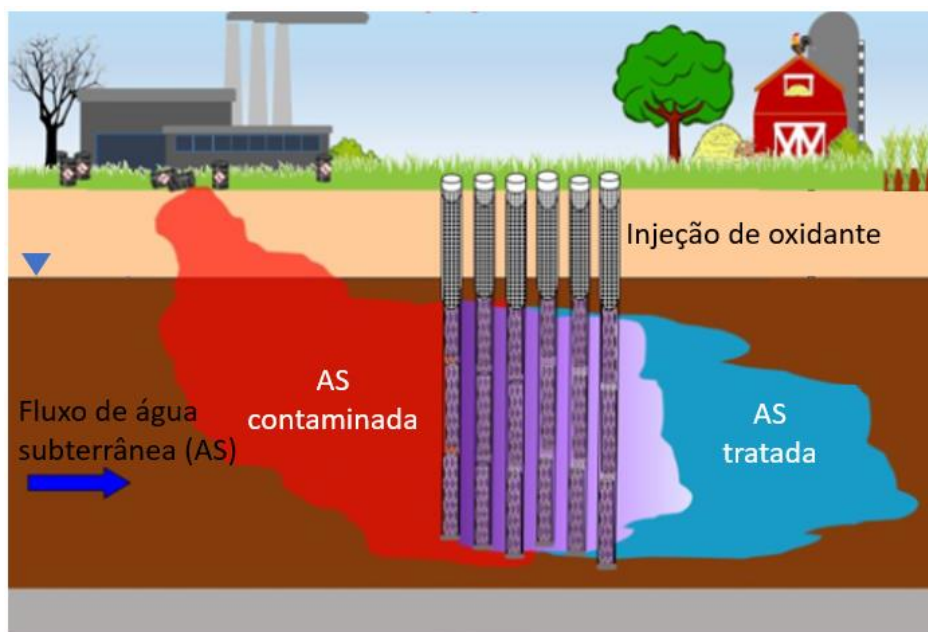
A oxidação química *in situ* (ISCO, do inglês *in situ chemical oxidation*) é capaz de promover a degradação dos contaminantes através de uma série de reações químicas que ocorrem em subsuperfície, a partir da introdução de agentes oxidantes e catalisadores no meio. Esses reagentes são injetados em subsuperfície (Figura 2) e a degradação dos compostos acelera a taxa de diluição do creosoto, permitindo que mais compostos sejam degradados (KUEPER et al., 2003). O processo se fundamenta na formação de espécies fortemente oxidantes, como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), e é possível atingir uma completa mineralização dos contaminantes (KUPPUSAMY et al., 2016; LEMAIRE et al., 2013). Além da ISCO, o processo de oxidação química pode ocorrer através do uso de barreiras reativas (PRB, do inglês *permeable reactive barriers*), que interceptam e tratam a pluma de contaminação (KUEPER et al., 2003).

A ISCO é um processo relativamente rápido, que permite a redução efetiva da massa de contaminantes no meio, estejam eles presentes em fase aquosa, não-aquosa ou sorvidos. Além disso, não há necessidade de tratamento posterior em superfície, ou seja, essa técnica não gera grande quantidade de resíduos. Por ser aplicada *in situ*, não é preciso escavar o solo contaminado e nem o seu manuseio, reduzindo o risco de contaminação em superfície. E ainda, o monitoramento desse processo é menos rigoroso (CHENG et al., 2015; HULING; PIVETZ, 2006; KUPPUSAMY et al., 2017; LEMAIRE et al., 2013; ZHOU; ZHU, 2018).

Entretanto, a aplicação da ISCO pode reduzir o teor de matéria orgânica no meio natural, uma vez que a oxidação química não é um processo seletivo. Dessa forma, os oxidantes adicionados acabam por consumir também a fração orgânica do solo, além de provocar alterações indesejadas no ecossistema. Alterações do pH do meio também podem ocorrer. Esses fatores impactam na comunidade microbiana local e no crescimento das plantas. Porém, é possível que a atividade biológica seja reestabelecida após algum tempo, como já demonstrado em diversos estudos (BACIOCCHI et al., 2014; HULING; PIVETZ, 2006; RANC et al., 2016; SIEGRIST et al., 2011).

As pesquisas relacionadas à aplicação da oxidação química para remediação de áreas contaminadas com creosoto são realizadas há 20 anos, como apresentados em alguns estudos (KUEPER et al., 2003; VALDERRAMA et al., 2009). Os estudos da literatura, em sua maioria, focam na degradação de determinados HPAs (CHU et al., 2010; MASTEN; DAVIES, 1997; VALDERRAMA et al., 2009). Além disso, muitos deles avaliam a oxidação química quando aplicada em conjunto com outras técnicas (KULIK et al., 2006; ISOSAARI et al., 2007).

Figura 2– Esquema representativo do sistema de operação da oxidação química *in situ*.



Fonte: Adaptado de CARUS (s.d.).

Kulik et al. (2006) afirmam que a oxidação química é um método que permite superar a limitação da biorremediação, no que se refere à biodisponibilidade dos HPAs no meio, uma vez que os produtos da oxidação, quando não ocorre mineralização completa, são geralmente mais polares do que os compostos iniciais, facilitando sua presença na fase aquosa (GILBERT, 1987). Entretanto, a transferência de massa da fase sorvida ou DNAPL para o meio aquoso, onde as espécies reativas se encontram, ainda é considerado uma limitação da técnica. Além disso, a reatividade dos contaminantes aos oxidantes utilizados também podem reduzir a eficiência do processo (VALDERRAMA, 2009).

Os oxidantes geralmente utilizados na ISCO são: ozônio ( $O_3$ ), reagentes do processo Fenton (peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ )), persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) e permanganato ( $MnO_4^-$ ) (SIEGRIST et al., 2011; TSITONAKI; BJERG, 2008; PELUFFO et al., 2016). Os estudos iniciais em solo começaram com os reagentes Fenton (GATES; SIEGRIST, 1995; TYRE et al., 1991; WATTS, 1992) e os demais oxidantes começaram a ser testados em seguida (GATES et al., 1995). Em 2006, Huling e Pivetz afirmaram que a utilização da ISCO com permanganato era o processo mais desenvolvido até o momento, em comparação aos demais oxidantes, seguido do uso dos reagentes do Processo Fenton e ozônio. Até então, estudos com persulfato estavam em fase inicial, ocorrendo principalmente em escala de bancada.

Dependendo das condições, a persistência do permanganato no meio pode ser superior a 3 meses. Já os reagentes do processo Fenton e o ozônio apresentam persistência de minutos a horas. O persulfato, por sua vez, persiste no meio entre horas e semanas. Os intermediários formados durante as reações em subsuperfície, porém, responsáveis pela maioria das transformações que ocorrem com os contaminantes, reagem rapidamente e persistem no meio por curtos períodos, menores do que 1 segundo (HULING; PIVETZ, 2006).

Gates-Anderson et al. (2001) realizaram estudos em batelada para comparar a eficiência da oxidação química utilizando permanganato de potássio e processo Fenton, para solo contaminado com naftaleno, fenantreno e pireno. Em condições semelhantes, a degradação obtida com  $H_2O_2$  se mostrou inferior em relação ao tratamento com  $KMnO_4$ . Além disso, o  $H_2O_2$  é muito mais sensível às mudanças de pH, com valor ótimo entre 3 e 4, do que o  $KMnO_4$ . Esse comportamento ocorre devido à necessidade da presença de íons de ferro em solução para ativação do oxidante, no processo Fenton. Para ambos os oxidantes, a eficiência do tratamento aumentou com o aumento da concentração de oxidante no meio e o tempo de reação.

Em relação ao peróxido de hidrogênio, o oxidante persulfato de sódio tem se mostrado mais eficiente na remoção de carbono orgânico, além de dissolver menos minerais, quando aplicado em solos argilosos e no estudos de pré-tratamento para determinação das propriedades do solo (MENEGATTI et al., 1999; MIKUTTA et al., 2005).

Liao et al. (2018) avaliaram a degradação de HPAs em dois solos reais contaminados (argilo-arenosos), através da aplicação combinada das técnicas de ISCO e biorremediação com nutrientes para enriquecimento do meio. Considerando somente a ISCO, a eficiência de remoção foi a seguinte, para os quatro tipos de oxidante avaliados: permanganato de potássio (91,30-92,40%) > persulfato (80,90-85,60%) > reagente Fenton modificado (67,20-69,60%) > reagente Fenton (54,10-59,80%). O reagente Fenton modificado consistiu no uso de um agente quelante (ácido cítrico) para estabilizar os íons de ferro em solução. Os autores concluíram que a remoção dos HPAs de alto peso molecular (5-6 anéis) foi eficiente para todos os oxidantes avaliados.

De forma geral, porém, a eficiência da técnica está relacionada a muitos fatores. Por exemplo, o tipo de solo presente na área; as condições disponíveis para reação, isto é, tipo de contaminante, dose de oxidante, pH, temperatura do meio; e os processos de transferência de massa que ocorrem em subsuperfície, ou seja, as taxas de difusão e advecção, a uniformidade através da zona de tratamento e transferência de massa interfacial (GATES-ANDERSON et al., 2001).

### 5.2.1 Ozônio

A oxidação química com ozônio é indicada para a remediação da zona vadosa pois, caso o gás passe para a zona saturada, pode se dissolver na fase aquosa. Assim, haveria aumento da demanda de ozônio necessária para o processo (MASTEN; DAVIES, 1997).

Geralmente, áreas contaminadas com creosoto apresentam problemas de altas concentrações de naftaleno na fase vapor (CARGOUËT et al., 2018; GALLEGO et al., 2008, ARANHA et al., 2020), então o ozônio poderia ser aplicado para o tratamento de vapores liberados na zona vadosa. Ainda, considerando as características do creosoto, esse oxidante seria indicado para casos de contaminação recente.

Ao contrário do esperado em relação ao aumento da biodisponibilidade dos produtos da oxidação química, Chu et al. (2010) perceberam que a degradação de moléculas planares de HPAs (antraceno, pireno e benzo(a)pireno), utilizando ozônio, resultaram na produção de compostos não-planares. Esse tipo de composto necessita passar por um processo de dessorção parcial de um substrato sólido para se tornar biodisponível. Dessa forma, os resultados sugerem que as interações de superfície dos HPAs influenciam sua reatividade em relação ao ozônio e aos produtos formados (CHU et al., 2010).

### 5.2.2 Processo Fenton

O processo Fenton consiste na reação de íons  $Fe^{2+}$  com o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e resulta na geração de íons de  $Fe^{3+}$ ,  $OH^-$  e o radical hidroxila ( $OH^\bullet$ ). A capacidade de remoção de HPAs do meio por processos do tipo Fenton dependem da razão entre oxidante/massa de solo e da adição do catalisador (KULIK et al., 2006).

Valderrama et al. (2009) avaliaram a remoção de 11 HPAs sorvidos em amostra de solo arenoso contaminado com creosoto há cerca de 35 anos. Conseguiram obter um máximo de 80% de remoção de HPAs com razão de 90:1 de  $H_2O_2:Fe$ . Porém, excesso de peróxido de hidrogênio não resultou em aumento da taxa de degradação. Como esperado, HPAs menores (3 anéis aromáticos) foram mais susceptíveis à oxidação do que HPAs com 4 e 5 anéis aromáticos.

### 5.2.3 Persulfato

O persulfato, quando ativado, produz radicais sulfato ( $SO_4^{\bullet-}$ ) que possuem potencial redox igual a 2,6 V. A ativação pode ocorrer, por exemplo, via metal de transição, como íons  $Fe^{2+}$  (YAN;



LO, 2013; LOMINCHAR et al., 2018) ou aplicação de calor (CHENG et al., 2015). Isosaari et al. (2007) avaliaram a aplicação da técnica de oxidação química com persulfato de sódio em conjunto com remediação eletroquímica para remediação de solo argiloso contaminada com creosoto. Os autores observaram que houve melhora em 35% de remoção dos HPAs após 8 semanas de aplicação conjunta das técnicas, comparado com somente eletroquímica (19%) ou somente oxidação com persulfato (12%). Já com o processo Fenton, não houve melhora na performance da remediação quando aplicado em conjunto com a técnica de eletroquímica. Além disso, não parece possível obter uma degradação uniforme de HPAs devido às condições físico-químicas heterogêneas entre os eletrodos. Apesar de concordarem que estudos seguintes precisam ser realizados para otimizar as dosagens dos reagentes, voltagem aplicada e o tempo do tratamento, os autores destacam que benefícios significativos podem ser alcançados com a integração das técnicas, uma vez que a ISCO apresenta limitações quanto ao alcance dos oxidantes no meio e melhorias foram observadas nas vizinhanças do ponto de injeção de oxidante.

#### **5.2.4 Permanganato**

O permanganato ( $MnO_4^-$ ) é um oxidante versátil, capaz de degradar diferentes compostos orgânicos e tem afinidade por aqueles que apresentam dupla ligação entre átomos de carbono, grupo aldeído e hidroxila (DA CUNHA; BERTOLO, 2012; HULING; PIVETZ, 2006). Devido ao maior tempo de persistência desse oxidante em subsuperfície, pode ocorrer o transporte difuso em solos de baixa permeabilidade, como argilas, o que é vantajoso em determinados cenários de contaminação (HULING; PIVETZ, 2006).

Forsey et al. (2010) investigaram a cinética de degradação de um grupo de compostos do creosoto presentes em água, utilizando permanganato. Os autores observaram que a taxa de oxidação aumentou com o aumento do número de anéis aromáticos (pireno > fenantreno > naftaleno), uma vez que menos energia é necessária para superar o caráter aromático de um anel policíclico, comparado à energia necessária para o benzeno, que possui um único anel aromático.

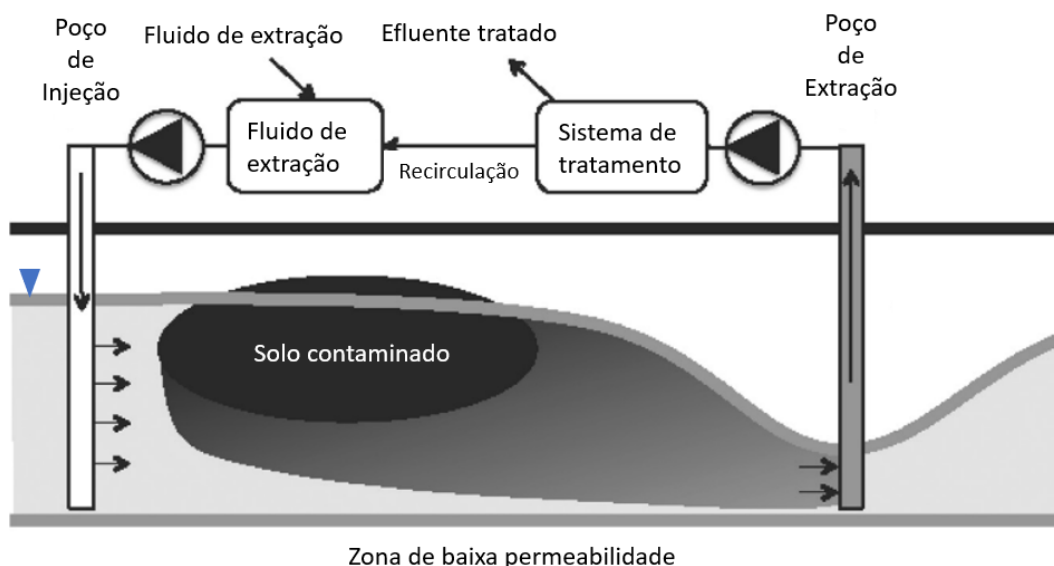
Thomson et al. (2008) realizaram um estudo piloto a fim de investigar a redução de massa liberada por uma fonte de contaminação com creosoto, como resultado de tratamento com permanganato. Os autores perceberam que, devido ao depósito de óxidos de manganês, um subproduto da reação de oxidação com permanganato, há formação de uma camada de óxidos de manganês que causa o bloqueio dos poros do solo, o que diminui a transferência de

contaminantes da fonte para a água subterrânea. Os estudos em escala de laboratório indicaram que é possível reduzir a condutividade hidráulica do meio em uma ordem de magnitude. De forma geral, os resultados mostraram que, a curto prazo (meses), houve redução da massa liberada pela área fonte como resultado do tratamento com permanganato, mas que os mesmos impactos não foram observados a longo prazo (anos).

### 5.3 Lavagem do solo

O processo de lavagem do solo realizado *in situ* é denominado em inglês de *soil flushing*. A lavagem pode ocorrer somente com água ou com água e outros aditivos (US EPA, 1996). Em solos contaminados com compostos orgânicos, muitas vezes é necessário o uso de surfactantes, polímeros ou o aumento da temperatura, pois somente água não é suficiente para retirar os contaminantes de forma efetiva. É importante ressaltar que, após o processo de lavagem, é necessário tratar o efluente coletado e realizar a devida deposição dos resíduos. O fluido de extração recuperado pode ser recirculado no sistema, conforme esquema apresentado na Figura 3 (FOX, 1996).

Figura 3 – Esquema representativo do sistema de lavagem do solo *in situ*.



Fonte: Trellu et al. (2016).

Esse processo é mais eficiente em solos com baixo teor de silte e argila e requer poços de extração para remoção do conteúdo injetado para a lavagem, juntamente com os contaminantes. É uma tecnologia que pode ser transportada de uma área para outra e, assim como as demais,

requer um bom conhecimento da geologia da área (US EPA, 1996). Algumas vantagens da técnica de lavagem do solo são: não há necessidade de escavação e transporte de grandes quantidades de solo (assim como outras tecnologias *in situ*); em relação à técnica de bombeamento e tratamento, onde a água subterrânea contaminada é bombeada e tratada *on site*, a lavagem do solo pode acelerar o processo de remediação; potencial de aplicação a uma extensa gama de contaminantes em ambas as zonas do solo (vadosa e saturada). As limitações da técnica envolvem o potencial de espalhamento dos contaminantes; necessidade de características específicas da geologia local, evitando áreas com baixa permeabilidade, alto teor de argila e matéria orgânica, proximidade a áreas de recarga e aquífero; e incertezas relacionadas às predições da performance da técnica e do tempo de duração necessária para atingir os objetivos pretendidos (ROOTE, 1997). Os estudos que aplicam essa técnica em áreas contaminadas com creosoto mais uma vez focam nos HPAs, principais compostos dessa mistura oleosa.

Wu et al. (2000) simularam a capacidade de recuperação de creosoto em fase livre por meio de bombeamento. Os autores verificaram que aumentar a viscosidade da água injetada, através da adição de um polímero, facilita a mobilidade do contaminante. Entretanto, não é possível recuperar todo o óleo. Então, um polímero (goma xantana) foi injetado para aumentar a solubilidade do contaminante e diminuir a tensão interfacial, permitindo melhor recuperação do óleo.

Tobia et al. (1994) realizaram estudos para avaliar a lavagem de solo arenoso contaminado com creosoto, para verificar a viabilidade de aplicação da técnica em uma área abandonada de tratamento de madeira com solo predominantemente arenoso. Foi utilizado surfactante não-iônico (Tergitol NP-10) com pH entre 9 e 10 e temperatura igual a 49 °C. Os testes em escala piloto indicaram que foi possível reduzir as concentrações dos compostos carcinogênicos presentes no creosoto abaixo dos valores orientadores. Injetar água limpa após o processo de lavagem se mostrou eficiente em reduzir os níveis de contaminação residual. O estudo, porém, não faz menção ao fato de que a injeção de água limpa tende a diluir as concentrações e essa pode ter sido a causa da redução das concentrações, principalmente a curto prazo. Os autores apontam, ainda, que não foi possível realizar os cálculos de balanço de massa do processo devido ao processo de sorção dos contaminantes à fração de finos do solo.

O uso de surfactantes pode ocorrer em conjunto com outras técnicas. Por exemplo, Zhu e Aitken (2010) avaliaram o uso de surfactantes não-iônicos (Brij 30 e C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>) após o tratamento em biorreator aeróbico para melhorar a biodegradação de HPAs em solo contaminado. Os autores afirmam que a adição de surfactantes é indicada somente quando a biodisponibilidade dos contaminantes é limitada pela transferência de massa. Assim, os surfactantes são adicionados

em uma segunda etapa do processo e ajudam a aumentar a biodisponibilidade dos compostos no meio. Nesse caso, a quantidade de surfactante necessária é menor do que se fosse adicionado inicialmente, uma vez que as concentrações de contaminantes é menor após a primeira etapa do processo (biodegradação).

#### 5.4 Tratamento térmico

As tecnologias de remediação térmica são consideradas robustas e agressivas. Nesse caso, o calor é utilizado para separar os contaminantes do meio contaminado (solo ou água subterrânea). De acordo com a US EPA (2017), 12% das remediações *in situ* que ocorrem em áreas de *Superfund*<sup>1</sup> nos Estados Unidos são tratamentos envolvendo a aplicação de calor (ISTT, do inglês *in situ thermal treatment*). O principal mecanismo envolve a vaporização de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis (VOCs e SVOCs, respectivamente). A Figura 4 apresenta um esquema de remediação por tratamento térmico com uso de corrente elétrica para o aquecimento do solo.

O aumento da temperatura diminui a viscosidade e a sorção dos compostos nas partículas de solo, aumentando a solubilidade no meio aquoso. No caso de áreas contaminadas com creosoto, a redução da viscosidade pode contribuir para a recuperação desse contaminante (DAVIS, 1997; TRINE et al., 2019; US EPA, 2006). A técnica de injeção e extração de vapor, também conhecida como SEE (do inglês *steam enhanced extraction*), consiste na injeção de vapor em poços de injeção e a recuperação de água subterrânea, contaminantes e vapor em poços de recuperação (US EPA, 2006).

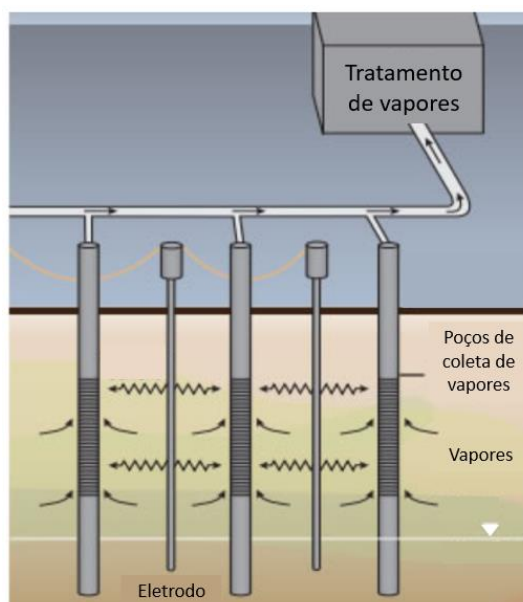
Os tratamentos térmicos são atrativos por conta do menor tempo de operação, se comparado à outras técnicas; além de muitos contaminantes poderem ser tratados de uma só vez. Ainda, algumas das formas de aquecimento utilizadas no processo são menos sensíveis a heterogeneidades do meio, como é o caso do aquecimento por resistências elétricas ou aquecimento por condutor térmico. As limitações envolvem: i) dificuldade de aplicação próximo às áreas em atividade/ocupadas; ii) requerem um design mais sofisticado de operação; iii) a temperatura do solo pode continuar elevada por longos períodos (meses a anos), dentre outras (KINGSTON et al., 2010).

---

<sup>1</sup> Áreas de *Superfund* são aquelas que se enquadram na lei: *Comprehensive Environmental Response, Compensation, And Liability Act Of 1980 (Superfund)* – CERCLA, criada nos Estados Unidos para realizar a remediação de áreas contaminadas.

Trine et al. (2019) avaliaram a eficiência da SEE para remediação de solo contaminado com creosoto coletado em uma área de *Superfund*. O vapor auxilia no deslocamento do contaminante presente nos poros do solo, além de direcionar os contaminantes em fase dissolvida para os poços de recuperação. A textura do solo foi classificada como areia e cascalho. Os autores analisaram concentrações residuais de HPAs em amostras de solo e água subterrânea antes e após a aplicação do processo em escala laboratorial. Segundo os resultados obtidos, as concentrações de HPAs inicialmente monitorados diminuíram, mas os compostos continuaram presentes nas amostras após o processo. Houve, ainda, formação de HPAs (“HPAs derivados”) potencialmente mais tóxicos, mas que normalmente não são o foco de estudos por não estarem listados em regulamentações específicas.

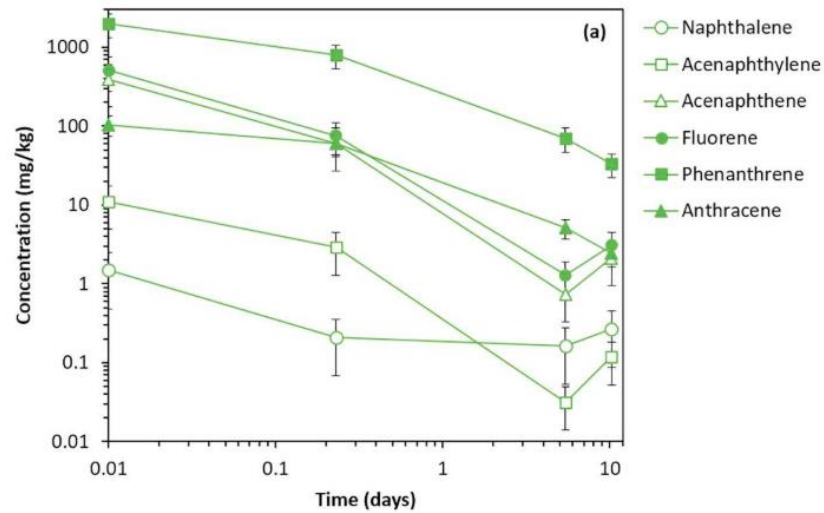
Figura 4 – Esquema de remediação por tratamento térmico.



Fonte: US EPA (2001).

Hicknell et al. (2018) estudaram a aplicação de altas temperaturas em solo arenoso contaminado com creosoto, em laboratório. Para os 15 HPAs analisados, as concentrações no solo diminuíram consideravelmente durante os estágios de aquecimento, que atingiu 320 °C, onde houve maior remoção dos HPAs de baixo peso molecular. A Figura 5 mostra o decaimento das concentrações no solo dos HPAs com 2 e 3 anéis aromáticos. Entretanto, na região próxima à temperatura máxima do ensaio (320 °C), é possível perceber um aumento na concentração de alguns compostos. As concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (grupo BTEX) ficaram abaixo dos limites de detecção, como esperado.

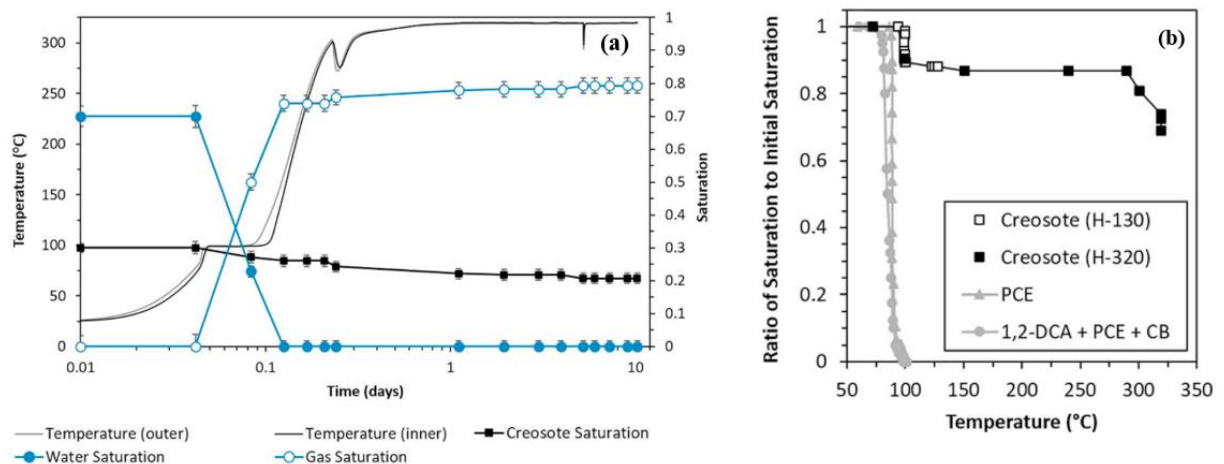
Figura 5 – Concentração no solo de HPAs do creosoto com 2 e 3 anéis aromáticos durante a remediação térmica a 320 °C.



Fonte: Hicknell et al. (2018)

Os autores observaram que a diminuição da saturação do creosoto nos poros do solo foi limitada, passando de 30% para 21%, a 320 °C (Figura 6 (a)). Ou seja, ainda há massa de creosoto no meio. Esse resultado é enfatizado pelos dados mostrados na Figura 6 (b), que relaciona a saturação de alguns NAPLs com o aumento da temperatura. O creosoto, seja quando aquecido a 130 °C ou a 320 °C, tem uma redução limitada da saturação no meio, mesmo a altas temperaturas, enquanto os demais NAPLS são removidos do meio ao atingir temperaturas por volta dos 100 °C.

Figura 6 – (a) Saturação dos fluidos do experimento durante a remediação a 320 °C; e (b) comparação entre a saturação de NAPLs com variação da temperatura.



Fonte: Hicknell et al. (2018)

Ao comparar as concentrações de HPAs e a saturação de creosoto no solo, de modo geral, as concentrações dos compostos diminuíram a um fator de 2 a 180, dependendo da temperatura de aquecimento e do hidrocarboneto avaliado, enquanto a saturação foi reduzida a um fator de 1,4, a 320 °C. Tais resultados indicam que, por mais que a redução das concentrações dos HPAs seja significativa, há tendência do aumento dessas concentrações após algum tempo, uma vez que a massa de creosoto continua presente no meio.

Assim, foi possível concluir que a remoção completa do creosoto do meio com ISTT (do inglês, *in situ thermal treatment*) pode não ser completa, ao menos à temperatura de 320 °C, dado o percentual de saturação atingido. Porém, há redução significativa na concentração dos compostos presentes, o que pode influenciar em mudanças na composição do NAPL (do inglês, *non-aqueous phase liquid*) no meio. Os autores ressaltam a importância de ensaios em escala de laboratório, por serem capazes de ajudar a estabelecer os objetivos e resultados esperados da ISTT.

## 6. ANÁLISE DAS TÉCNICAS

As técnicas de remediação *in situ* aplicadas em áreas contaminadas com creosoto analisadas neste trabalho foram: biorremediação, oxidação química, lavagem do solo e tratamento térmico. Há muitos estudos da técnica de biorremediação voltados para áreas contaminadas com creosoto, mas geralmente são utilizadas misturas de HPAs para a análise da capacidade de degradação dos microrganismos endógenos. Essa técnica, porém, não é tão eficiente para esse tipo de DNAPL por conta da baixa solubilidade dos seus compostos, se comparado a outros como os do grupo BTEX ou os organoclorados, que são mais solúveis e, portanto, mais facilmente biodegradados. Compostos na fase sorvida, ou seja, adsorvidos ou absorvidos nas partículas do solo, não são degradados por microrganismos ou, em alguns casos, essa degradação é muito lenta, mesmo sob condições ótimas. Nessas situações, tratamentos biológicos não são a melhor opção.

A ISCO também é uma técnica bastante estudada, principalmente devido à gama de oxidantes que podem ser usados e à capacidade de degradação de uma grande variedade de compostos, característica interessante para o caso de misturas complexas, como o creosoto. Já os estudos que utilizam surfactantes e outros fluidos de lavagem, bem como aqueles que aplicam tratamento térmico, não são tão frequentes para remediação de áreas contaminadas com creosoto, se comparados às duas técnicas anteriores. Por exemplo, no Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo 2019, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) discrimina as técnicas de remediação implantadas em todo o estado, independentemente do tipo de contaminante. Enquanto biorremediação e oxidação química foram/estão sendo aplicadas em 82 e 364 casos, respectivamente, para a lavagem do solo e o tratamento térmico *in situ* constam somente 6 e 7 casos (CETESB, 2019).

A lavagem de solo *in situ* apresenta limitações relacionadas à geologia da área, que poderiam ser superadas caso fosse aplicada escavação do solo, com tratamento *ex situ* ou *off site*. A remediação térmica, por sua vez, tem sido mais estudada recentemente. Entretanto, para os compostos do creosoto, também seria mais eficiente se aplicada *ex situ*, uma vez que os principais compostos do creosoto não são voláteis e temperaturas elevadas são necessárias para mobilizar esses compostos. Porém, as tecnologias com tratamento de solo *ex situ* e *off site* não são focos desse trabalho.

Cada técnica apresenta vantagens e desvantagens, resumidas na Tabela 1, que devem ser levadas em consideração durante a seleção para determinado caso. Por exemplo, além do menor custo, a técnica de biorremediação pode ser aplicada sem necessidade de instalação de um



sistema complexo na área. Entretanto, diante da baixa solubilidade dos compostos majoritários presentes no creosoto (HPAs), há baixa disponibilidade para sua degradação pelos microrganismos (CARGOUËT et al., 2018). Ou seja, é necessário que esses hidrocarbonetos passem da fase sorvida ou da fase livre para a fase aquosa para, então, serem degradados pelos microrganismos. Mas como resultado das baixas taxas de transferência de massa, essa é uma etapa limitante para a eficiência da biorremediação (KULIK et al., 2006).

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens das técnicas de remediação *in situ* discutidas nesse trabalho.

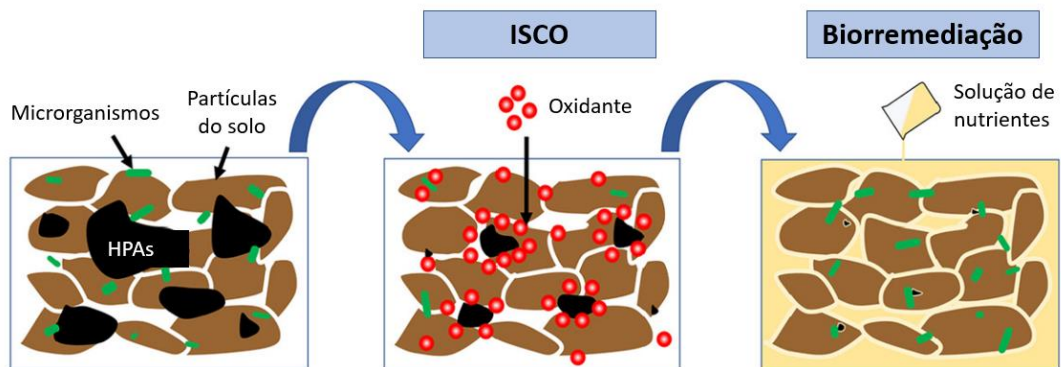
<b>Técnica</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Custo estimado</b>
<b>Biorremediação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Técnica de baixo custo*</li> <li>• Processo potencialmente seguro para o meio ambiente e à saúde humana</li> <li>• Não há geração de resíduos após o tratamento.</li> <li>• Não há necessidade de instalação de sistema complexo na área</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tempo de duração do processo é variável, sendo considerando lento na maioria das vezes*</li> </ul>	\$
<b>Oxidação química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo relativamente rápido*</li> <li>• Redução efetiva da massa de contaminantes no meio</li> <li>• Não há geração de resíduos após o tratamento</li> <li>• Monitoramento do processo é menos rigoroso*</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pode haver redução no teor de matéria orgânica no meio natural e alterações no pH.</li> <li>• Pode haver impacto na comunidade microbiana local e no crescimento das plantas</li> </ul>	\$\$
<b>Lavagem do solo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Potencial de aplicação a uma extensa gama de contaminantes em ambas as zonas do solo (vadosa e saturada)</li> <li>• O fluido de extração recuperado pode ser recirculado no sistema</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Potencial de espalhamento dos contaminantes</li> <li>• Necessidade de características específicas da geologia local, evitando áreas com baixa permeabilidade, alto teor de argila e matéria orgânica, e proximidade a áreas de recarga e aquífero</li> <li>• Necessário tratar o efluente coletado e realizar a devida deposição dos resíduos.</li> </ul>	\$\$\$
<b>Tratamento térmico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor tempo de operação*</li> <li>• Tratamento de muitos contaminantes de uma só vez</li> <li>• Algumas das formas de aquecimento utilizadas no processo são menos sensíveis a heterogeneidades do meio.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dificuldade de aplicação próximo às áreas em atividade/ocupadas</li> <li>• A temperatura do solo pode continuar elevada por longos períodos (meses a anos)</li> <li>• Necessário tratar o efluente coletado</li> </ul>	\$\$\$\$\$

\*Quando comparado a outras técnicas.

Uma alternativa para o uso da biorremediação em áreas contaminadas com creosoto é a aplicação em conjunto com a oxidação química *in situ* (ISCO). Apesar do possível “efeito

destrutivo” da ISCO, estudos recentes mostram também que, sendo aplicada em conjunto com a biodegradação, há possibilidade de maior eficácia na remoção de contaminantes. Isso ocorre porque a ISCO reduz a concentração dos poluentes no meio a níveis em que os microrganismos são capazes de atuar, melhorando a eficiência da remediação, de forma geral. A Figura 7 ilustra uma situação em que ambas as técnicas foram aplicadas, em sequência. Inicialmente, o solo está contaminado com HPAs em concentração elevada e há presença de microrganismos no meio. Com a adição do oxidante durante a ISCO, a concentração de HPAs diminui, bem como a presença dos microrganismos. Na etapa seguinte são adicionados nutrientes necessários para o crescimento dos microrganismos no meio, que são, então, capazes de degradar os contaminantes, agora presentes em menor concentração (Figura 7). Porém, caso haja produto em fase livre, é necessário que outras tecnologias sejam inicialmente aplicadas a fim de que a oxidação química seja eficiente e economicamente viável (HULING; PIVETZ, 2006).

Figura 7 – Esquema representativo da combinação de ISCO e biorremediação para tratamento de solo contaminado com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).



Fonte: Adaptado de Liao et al. (2018)

A lavagem de solo *in situ* é uma técnica que somente deve ser aplicada com fluxo controlado e recuperação do líquido injetado para posterior tratamento. Caso contrário, o objetivo não será atingido. Essa característica é uma desvantagem da técnica em relação à biorremediação e à ISCO, já que em ambos os casos não há necessidade de tratamento após a aplicação da técnica. Para garantir que o fluido de injeção atingirá a região de interesse, geralmente são realizadas modelagens das condições do sistema de fluxo da água subterrânea, além de ensaios em laboratório para selecionar o tipo de fluido que melhor se adequa ao contaminante em questão. Idealmente, esses procedimentos (modelagem e ensaios em laboratório) também devem ser realizados no caso da ISCO, principalmente. Outro ponto importante a ser considerado é que a lavagem do solo é mais eficiente em solos relativamente homogêneos e permeáveis (US EPA,

2006). Essa é uma limitação da técnica, pois tais características não ocorrem na grande maioria dos casos.

Para tratamento térmico, por sua vez, o sistema montado deve ser capaz de suportar a temperatura de operação. Além disso, deve-se ter atenção às regiões com argila na zona saturada, pois o aquecimento pode causar o assentamento do material devido ao ressecamento da argila, o que pode prejudicar a remediação (US EPA, 2006). Assim como na lavagem do solo, durante a remediação térmica é necessário instalar também um sistema de tratamento, mas nesse caso para os vapores coletados durante o processo.

Das técnicas estudadas, os custos de operação são maiores no caso da ISCO, lavagem de solo e, principalmente, remediação térmica. No caso da ISCO, o custo dependerá sobretudo das quantidades de oxidante necessárias. Já para a lavagem do solo, além dos custos relacionados ao fluido de injeção, também deve ser considerado o custo para o tratamento posterior do efluente recuperado. E quanto à remediação térmica, o processo mais custoso, a temperatura necessária, que depende do tipo de contaminante, e o tamanho da área a ser aquecida vão influenciar diretamente no custo do processo. Além disso, há os custos de tratamento dos vapores coletados em subsuperfície e tratados *ex situ*.

Muitos dos trabalhos encontrados na literatura utilizam solo coletado limpo diretamente da área contaminada. Em alguns casos, o solo limpo é contaminado artificialmente com creosoto do local e, em outros, solo já contaminado é coletado para o estudo. Na maioria dos estudos, porém, são utilizadas misturas de HPAs usualmente presentes no creosoto e considerados poluentes prioritários para simular a contaminação inicial no meio. Essa variação das formas de contaminação inicial, para avaliar determinada técnica, dificulta a comparação quanto à sua eficiência, devido às diferentes condições apresentadas nos trabalhos. Ainda, devido às peculiaridades de cada área de estudo, é importante destacar que nem sempre os resultados obtidos para uma situação podem ser esperados em um caso diferente. Ou seja, a análise deve ser feita caso a caso, considerando principalmente o tipo de contaminante e as características geológicas e hidrogeológicas da área.

Geralmente, a avaliação da aplicabilidade de determinada técnica consiste na análise da evolução das concentrações de HPAs no solo e/ou na água subterrânea, antes, durante e após a aplicação da técnica. Quando os estudos são realizados em escala laboratorial, os parâmetros e condições de operação são facilmente monitorados, produzindo resultados consistentes e com menor chances de erro, se comparado aos resultados obtidos em escala real, onde o controle e avaliação de determinados parâmetros pode ser um desafio. Por isso, é importante considerar essas possíveis variações quando há mudança de escala de aplicação da técnica.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram apresentados estudos que envolvem a remediação *in situ* de áreas contaminadas com creosoto, uma mistura complexa cujos componentes principais são os HPAs. As técnicas discutidas foram: biorremediação, oxidação química, lavagem do solo e tratamento térmico. Foi possível reunir informações a respeito dessas técnicas e dos resultados obtidos em cada caso, bem como analisar a viabilidade de aplicação diante das vantagens e desvantagens de cada uma delas. Ainda, o uso de técnicas combinadas parece ser uma forma de atingir melhores resultados ao final do processo de remediação. Percebeu-se carência de informações para solos com diferentes tipos de clima. Por exemplo, em países de solo tropical, como o caso do Brasil, a quantidade de estudos é menor, ou quase nula. A maior parte dos estudos foram realizados na Europa e na América do Norte, locais de clima temperado. Diante desse cenário, destaca-se a necessidade de realização de futuras pesquisas considerando diferentes condições de clima e tipos de solo, por exemplo, uma vez que tais características influenciam diretamente na eficiência do processo de remediação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANHA, R. M. et al. Characterization and Partitioning Behavior of Creosote in Different Matrices: Soil, Water, and Air. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 8, 2020.

ARVIN, E.; FLYVBJERG, J. Groundwater Pollution Arising from the Disposal of Creosote Waste. **J. IWEM**, v. 6, p. 646–652, 1992.

BACIOCCHI, R., et al. Development of technical guidelines for the application of in-situ chemical oxidation to groundwater remediation. **Journal of Cleaner Production**, v. 77, p. 47–55, 2014.

BAUD-GRASSET, S. et al. Reduction of genotoxicity of a creosote-contaminated soil after fungal treatment determined by the Tradescantia-micronucleus test. **Mutation Research Letters**, 1993.

BECK, S. Carcinogenicity of the tar-creosote mixture used by fishermen. **British Medical Journal**, v. 4, p. 1313, 1938.

BECKER, L. et al. Leaching behavior of wood treated with creosote. **Chemosphere**, v. 42, p. 301–308, 2001.

BEDIENT, P. B. et al. Ground-Water Quality at a Creosote Waste Site. **Ground water**, v. 22, n. 3, p. 318–329, 1984.

BEZZA, F. A.; CHIRWA, E. M. N. Biosurfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in creosote contaminated soil. **Chemosphere**, v. 144, p. 635–644, 2016.

BEZZA, F. A.; CHIRWA, E. M. N. The role of lipopeptide biosurfactant on microbial remediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 563–576, 2017.

BIANCHIN, M. et al. Anaerobic degradation of naphthalene in a fluvial aquifer: A radiotracer study. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 84, p. 178–196, 2006.

BOLDRIN, B. et al. Degradation of phenanthrene, fluorene, fluoranthene, and pyrene by a *Mycobacterium sp.* **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, p. 1927–1930, 1993.

BROWN, D. G. et al. Comparative assessment of coal tars obtained from 10 former manufactured gas plant sites in the Eastern United States. **Chemosphere**, v. 65, p. 1562–1569, 2006.

BUCKMAN, S. Creosote Distribution in Treated Wood - Distribution of Creosote in the Sapwood of Freshly Creosoted Southern Yellow Pine Poles with Special Reference to the Bleeding of Treated Poles. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 474–480, 1936.

BUMPUS, J. A. Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus. **Science**, v. 228, n. 4706, p. 1434–1436, 1985.

CARGOUËT, M. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels in environmental media potentially impacted by reused or stored creosote-treated railway ties. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 18, p. 17409–17424, 2018.

CARUS. Solutions ISCO. S.d. Disponível em: <<https://www.carusllc.com/remediation/solutions/isco>>. Acesso em: ago. 2020.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo 2019. Governo do Estado de São Paulo, 12 p. 2019.

CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2015.

CHIBWE, L. et al. Aerobic Bioremediation of PAH Contaminated Soil Results in Increased Genotoxicity and Developmental Toxicity. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 23, p. 13889–13898, 2015.

CHOUHARY, G. et al. **Toxicological Profile for Wood Creosote, Coal Tar Creosote, Coal Tar, Coal Tar Pitch, and Coal Tar Pitch Volatiles**. Atlanta, Georgia, USA; US Department of Health and Human Services, 2002.

CHU, S. N. et al. Ozone oxidation of surface-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons: Role of PAH-surface interaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 45, p. 15968–15975, 2010.

COOKSON, H. A. Epithelioma of the skin after prolonged exposure to creosote. **British Medical Journal**, p. 368, 1924.

DA CUNHA, A. S.; BERTOLO, R. A. Aplicação da técnica de oxidação química in situ com permanganato de potássio para a remediação de um aquífero raso contaminado por solventes clorados. **Geologia USP - Serie Científica**, v. 12, n. 3, p. 85–97, 2012

DAVIS, E. How Heat Can Enhance In-situ Soil and Aquifer Remediation: Important Chemical Properties and Guidance on Choosing the Appropriate Technique. **Ground Water Issue**, EPA 540/S-97/502. U.S. EPA., Office of Research and Development, 18 p., 1997. Disponível em: <<http://www.cluin.org/download/remed/heatenh.pdf>>. Acesso em: mar. 2020.

DAVIS, M. W. et al. Field Evaluation of the Lignin-Degrading Fungus *Phanerochaete sordida* to Treat Creosote-Contaminated Soil. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 12, p. 2572–2576, 1993.

DURANT, J.L. et al. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. **Mutation Research**, v. 371, p. 123–127, 1996.

DYRENFORTH, L. Y. Note on Creosote Oil Analysis. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 213, 1924.

- ELLIS, B. et al. Bioremediation of a creosote contaminated site. **Environmental Technology**, v. 12, n. 5, p. 447–459, 1991.
- ERIKSSON, M. et al. Biological degradation of selected hydrocarbons in an old PAH/creosote contaminated soil from a gas work site. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 53, p. 619–626, 2000.
- FELLOWS, E. J. Studies on calcium creosotate ii. The "in vitro" comparative study of the efficiency of calcium creosotate, calcium guaiacolate and creosote as bactericidal agents. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 60, n. 2, p.178–182, 1937.
- FORSEY, S. P. et al. Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate. **Chemosphere**, v. 79, n. 6, p. 628–636, 1 abr. 2010.
- FORSEY, S. P. **In situ Chemical Oxidation of Creosote/Coal Tar Residuals: Experimental and Numerical Investigation**. Thesis of the degree of Doctor of Philosophy in Earth Sciences. University Waterloo, 2004.
- FOX, R. D. Physical/Chemical Treatment of Organically Contaminated Soils and Sediments. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 46, n. 5, p. 391–413, 1996.
- FROSCH, C. J. V. The correlation of distillation range with the viscosity of creosote. **Journal of Applied Physics**, v. 6, n. 5, p. 165–170, 1935a.
- FROSCH, C. J. VI. The correlation of the distillation range with the surface tension of creosote. **Journal of Applied Physics**, v. 6, n. 5, p. 171–173, 1935b.
- FROSCH, C. J. VII. The correlation of distillation range with the interfacial tension of creosote against water. **Journal of Applied Physics**, v. 6, n. 5, p. 174–177, 1935c.
- FROSCH, C. J. VIII. The correlation of the distillation range with the penetration of creosote into paper strips. **Journal of Applied Physics**, v. 7, n. 5, p. 167–178, 1936.
- GALLEGO E. et al. VOCs and PAHs emissions from creosote-treated wood in a field storage area. **Science of the Total Environment**, v. 402, p. 130–138, 2008
- GATES, D. D. et al. Chemical oxidation of contaminants in clay or sandy soil. Proc., ASCE Nat. Conf. on Envir. Engrg., ASCE, New York, p. 582–588, 1995.
- GATES, D. D.; SIEGRIST, R. L. In-Situ Chemical Oxidation of Trichloroethylene Using Hydrogen Peroxide. **Journal of Environmental Engineering**, v. 121, n. 9, 1995.
- GATES-ANDERSON D. D. et al. Comparison of potassium permanganate and hydrogen peroxide as chemical oxidants for organically contaminated soils. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 4, p. 337–347, 2001.
- GILBERT, E., 1987. Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances. *Water Research*, v. 21, p. 1273–1278.

GILLANDER et al. The weathering of creosote. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, n. 2, 175-183, 1934

GURPRASAD, N. P. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Creosote Impregnated Waste Materials from Across Western Canada, **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 60, n. 2-4, p. 95–99, 1995.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 1–15, 2009.

HEBISCH, R. et al. Inhalation and dermal exposure of workers during timber impregnation with creosote and subsequent processing of impregnated wood. **Environmental Research**, v. 181, p. 108877, 2020.

HENKLER, F., K. et al. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Bulky DNA adducts and cellular responses. Molecular, clinical and environmental toxicology. In **Molecular, clinical and environmental toxicology**, ed. A. Luch, p. 107–131. Basel: Springer. 2012.

HENNINGSSON, B. Environmental protection and health risks in connection with the use of creosote. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 41, n. 11, p. 471–475, 1983.

HICKNELL, B. N et al. Laboratory study of creosote removal from sand at elevated temperatures. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 219, p. 40–49, 2018.

HULING, S. G.; PIVETZ, B. E. **Engineering Issue Paper: In Situ Chemical Oxidation, EPA 600-R-06-072**, 2006. Disponível em: <[http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/workshop/postworkshop03/Tuesday/pm/sourcizoneremediation/4\\_brown.pdf](http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/workshop/postworkshop03/Tuesday/pm/sourcizoneremediation/4_brown.pdf)>. Acesso em: abr. 2020.

ISOSAARI, P. et al. Integration of electrokinetics and chemical oxidation for the remediation of creosote-contaminated clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 538–548, 2007.

JUHASZ, A. L. et al. Degradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by *pseudomonas cepacia*. **Biotechnology letters**, v. 18, n. 5, p. 577–582, 1996.

JUHASZ, A. L.; NAIDU, R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 45, n. 1–2, p. 57–88, 2020.

JURYS, A. et al. Review of creosote pollution toxicity and possibilities of bioremediation. **Environ Technol Res. Proceedings of the 9th International Scientific and Practical Conference**. v. 1, p. 34–38, 2013.

KENNES, C.; LEMA, J. M. Degradation of major compounds of creosotes (PAH and phenols) by *Phanerochaete chrysosporium*. **Biotechnology Letters**, p. 759–764, 1994.

KINGSTON, J. T. et al. Final Report Critical Evaluation of State-of-the-Art *In Situ* Thermal Treatment Technologies for DNAPL Source Zone Treatment. **ESTCP Project ER-0314**, 1270 p., 2010.



KUEPER, B.H. et al. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. Bristol: Environment Agency, 2003.

KULIK, N. et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. **Journal of Environmental Management**, v. 78, n. 4, p. 382–391, 2006.

KUPPUSAMY, S. et al. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. **Chemosphere**, v. 168, p. 944–968, 2017.

LEHTO, K. M et al. Biodegradation of selected UV-irradiated and non-irradiated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Biodegradation**, v. 14, n. 4, p. 249–263, 2003.

LEMAIRE, J. et al. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 1261–1268, 2013.

LIANG, M. et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban-rural integration area soil, North China: Spatial distribution, sources and potential human health risk assessment. **Chemosphere**, v. 234, p. 875–884, 2019.

LIAO, X. et al. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by indigenous microbes combined with chemical oxidation. **Chemosphere**, v. 213, p. 551–558, 2018.

LOMINCHAR. M. A et al. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. **Science of the Total Environment**, v. 622–623, p. 41–48, 2018.

LÓPEZ, Z. et al. Simultaneous biodegradation of creosote-polycyclic aromatic hydrocarbons by a pyrene-degrading Mycobacterium. **Applied Microbial and Cell Physiology**, v. 78, p. 165–172, 2008.

LUTHY, R. G. et al. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 12, p. 3341–3347, 1997.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 28, n. 4, p. 327–335, 1997.

MENEGATTI, A. P. et al. Removal of organic matter by disodium peroxodisulphate: effects on mineral structure, chemical composition and physicochemical properties of some clay minerals. **Clay Minerals**, v. 34, p. 247–257, 1999.

MERCER, J. W.; COHEN, R. M. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 6. P. 107–163, 1990.

MIKESELL, M.D.; BOYD, S.A. Complete reductive dechlorination and mineralization of pentachlorophenol by anaerobic microorganisms. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 52, p. 861–865, 1986.

- MIKUTTA, R. et al. Review: organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate, **Soil Science Society of America Journal**, v. 69, p. 120–135, 2005.
- MILLETTE, D. et al. Substrate interaction during aerobic biodegradation of creosote-related compounds in columns of sandy aquifer material. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 29, n. 2, p. 165–183, 1998.
- MORET, S. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) content of soil and olives collected in areas contaminated with creosote released from old railway ties. **Science of the Total Environment**, v. 386, p. 1–8, 2007.
- MUELLER, J. G. et al. Creosote-contaminated sites: their potential for bioremediation. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 10, p. 1197–1201, 1989.
- MUELLER, J. G. et al. Biodegradation of creosote and pentachlorophenol in contaminated groundwater: Chemical and biological assessment. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 57, n. 5, p. 1277–1285, 1991a.
- MUELLER, J. G. et al. Bench-Scale Evaluation of Alternative Biological Treatment Processes for the Remediation of Pentachlorophenol- and Creosote-Contaminated Materials: Solid-Phase Bioremediation. **Environmental Science & Technology**, v. 25, p. 1045–1055, 1991b.
- NEWELL, C. J. et al. Light Nonaqueous Phase Liquids. **Ground Water Issue**, Environmental Protection Agency, Oklahoma, p. 25, 1995.
- PARAJULI A. et al. The abundance of health-associated bacteria is altered in PAH polluted soils— Implications for health in urban areas? **PLOS ONE**, v. 12, n. 11, 2017.
- PARK, K. S. et al. Transformation of PAHs in soil systems. **Journal of Environmental Engineering**, v. 116, n. 3, p. 632–640, 1990.
- PELUFFO, M.; PARDO, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. **Science of the Total Environment**, v. 563–564, p. 649–656, 2016.
- PHILLIPS, T. M. et al. Monitoring biodegradation of creosote in soils using radiolabels, toxicity tests, and chemical analysis. **Environmental Toxicology**, v. 15, n. 2, p. 99–106, 2000a.
- PHILLIPS, T. M. et al. Monitoring bioremediation in creosote-contaminated soils using chemical analysis and toxicity tests. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 24, p. 132–139, 2000b.
- POLCARO, C. M., et al. Fungal bioremediation of creosote-treated wood: A laboratory scale study on creosote components degradation by *Pleurotus ostreatus* Mycelium. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 81, p. 180–184, 2008.
- POLLARD, S. J. T. et al. Bioremediation Of Petroleum- And Creosote-contaminated Soils: A Review Of Constraints. **Waste Management & Research**, v. 12, n. 2, p. 173–194, 1994.

- RANC, B. et al. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 312, p. 280–297, 2016.
- RASMUSSEN, G. et al. Treatment of creosote-contaminated groundwater in a peat/sand permeable barrier—a column study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 93, p. 285–306, 2002.
- RHODES, F. H.; GARDNER, F. T. Comparative Efficiencies of the Components of Creosote Oil as Preservatives for Timber. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 167–171, 1930.
- RIVAS, F. J. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 2, p. 234–251, 2006.
- ROOTE, D. S. In situ flushing. 24 p. 1997. Disponível em: <[https://clui.in.org/download/remed/flush\\_o.pdf](https://clui.in.org/download/remed/flush_o.pdf)>. Acesso em: ago. 2020.
- RUTHERFORD, P. M. et al. Desorption of [14C]naphthalene from bioremediated and nonbioremediated soils contaminated with creosote compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 9, p. 2515–2519, 1997.
- RUTHERFORD, P. M. et al. Slurry-phase bioremediation of creosote and petroleum-contaminated soils. **Environmental Technology** (United Kingdom), v. 19, n. 7, p. 683–696, 1998.
- SABATÉ, J. et al. Bioavailability assessment and environmental fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in biostimulated creosote-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 63, n. 10, p. 1648–1659, 2006.
- SCHMITZ, H.; ZELLER, S. M. The Toxicity of Various Fractions and Combinations of Fractions of Coal-Tar Creosote to Wood-Destroying Fungi. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 13, n. 7, p. 621–623, 1921.
- SEARLE, C.E. **Chemical Carcinogens**, 2 ed., ACS Monograph, 182, Washington, 1984.
- SHAFIEIYOUN, S.; THOMSON, N. R. The role of intra-NAPL diffusion on mass transfer from MGP residuals. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 213, p. 49-61, 2018.
- SHARAK GENTHNER, B. R. et al. Persistence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Components of Creosote Under Anaerobic Enrichment Conditions. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 32, p. 99–105, 1997.
- SIEGRIST, R. L. et al. **In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation**. Springer Science & Business Media, 2011.
- SIMARRO, R. et al. Assessment of the efficiency of in situ bioremediation technique in a creosote polluted soil: Change in bacterial community. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 158–167, 2013.

SINGH, S. K.; HARITASH, A. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: soil pollution and remediation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 3, p. 6489–6512, 2019.

SPEKREIJSE, J. et al. Life cycle assessment on a biorefinery approach to pyrolysis oil for wood modification treatment. **Applied Sciences** (Switzerland), v. 9, n. 20, 2019.

STRINGFELLOW, W. T.; AITKEN, M. D. Competitive metabolism of naphthalene, methylnaphthalenes, and fluorene by phenanthrene-degrading pseudomonads. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 61, n. 1, p. 357–362, 1995.

SUTHERLAND, J. B. Detoxification of polycyclic aromatic hydrocarbons by fungi. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 9, p. 53-62, 1992.

TELESÍŃSKI, A. et al. Effect of rhamnolipids on microbial biomass content and biochemical parameters in soil contaminated with coal tar creosote. **Open Life Sciences**, v. 14, n. 1, p. 537–548, 2019.

THOMSON, N. R. et al. Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 102, n. 1–2, p. 154–171, 2008.

TOBIA, R. J. et al. Washing studies for PCP and creosote-contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 38, n. 1, p. 145–161, 1994.

TRELLU, C. et al. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 149–174, 2016.

TRINE, L. S. D. et al. Formation of PAH Derivatives and Increased Developmental Toxicity during Steam Enhanced Extraction Remediation of Creosote Contaminated Superfund Soil. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 8, p. 4460–4469, 2019.

TSITONAKI, A.; BJERG, P. L. *In situ* chemical oxidation: State of the Art. **ATV Jord og Grundvand, Kings Lyngby**, p 39-48, 2008.

TYRE, B. W. et al. Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, p. 832–838, 1991.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. **A Citizen’s Guide to Bioremediation**, 2012. Disponível em: <<https://semspub.epa.gov/work/HQ/158703.pdf>>. Acesso em: ago. 2020.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. **In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil**. 2006. Disponível em: <[http://www.frtr.gov/matrix2/section3/table3\\_2.html](http://www.frtr.gov/matrix2/section3/table3_2.html)>. Acesso em: ago. 2020.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. **A Citizen’s Guide to In Situ Soil Flushing**. 1996. Disponível em: <<https://clu-in.org/download/remed/soilflsh.pdf>>. Acesso em: ago. 2020.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. **A Citizen's Guide to *In Situ* Thermal Treatment Methods**. 2001. Disponível em: <[www.cluin.org/products/](http://www.cluin.org/products/)>. Acesso em: ago. 2020.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. **Superfund Remedy Report**, 15th ed; EPA-542-R-17-001; 2017.

USITC. U.S. International Trade Commission. **Synthetic Organic Chemicals**. USITC Publication No. 2009. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, 1987.

VALDERRAMA, C. et al. Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 594–602, 2009.

VIANNA, J. S. et al. Contaminação do solo por creosoto em uma Unidade de Conservação de Proteção Integral: o caso da Reserva Biológica União – RJ/Brasil. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, Campos dos Goytacazes/RJ, v.10 n.2, p. 131-153, 2016.

VIDAL, J. M. et al. Preservação de madeiras no Brasil: Histórico, cenário atual e tendências. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 257–270, 2015.

VILNIŠKIS, R.; VAIŠKŪNAITĒ, R. Research and evaluation of the aromatic hydrocarbons in the polluted wooden railway sleepers. In: 10th International Conference on Environmental Engineering, ICEE 2017, **Anais...2017**.

WANG, C. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: Concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 375–383, 5 set. 2015.

WATTS, R. J. Hydrogen peroxide for physicochemically degrading petroleum-contaminated soils. **Remediation**, p. 413–425, 1992.

WILD, S. R.; JONES, K. C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. **Environmental Pollution**, v. 88, p. 91-108, 1995.

WU, M. et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by microbial consortia enriched from three soils using two different culture media. **Environmental Pollution**, v. 178, p. 152–158, 2013.

WU, W. J. et al. Remedial options for creosote-contaminated sites. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 20, n. 2, p. 78-86, 2000.

YAN, D. Y. S.; LO, I. M. C. Removal effectiveness and mechanisms of naphthalene and heavy metals from artificially contaminated soil by iron chelate-activated persulfate. **Environmental Pollution**, v. 178, p. 15-22, 2013.

ZEMANEK, M. G. et al. Multi-phase partitioning and co-solvent effects for polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in authentic petroleum- and creosote-contaminated soils. *Environmental Pollution*, v. 98, n. 2, p. 239–252, 1997.

ZHOU, W.; ZHU, L. Mitigation and Remediation for Organic Contaminated Soils by Surfactants. In: Luo Y., Tu C., *Twenty Years of Research and Development on Soil Pollution and Remediation in China*. Springer, Singapore, 2018.

ZHU, H.; AITKEN, M. D. Surfactant-enhanced desorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil. ***Environmental Science and Technology***, v. 44, n. 19, p. 7260–7265, 2010.