

III-446 - AVALIAÇÃO DE DIFERENTES SURFACTANTES NA TÉCNICA DE LAVAGEM DE SOLO PARA REMOÇÃO DE METAIS

Anna Carolina Antunes Pessanha⁽¹⁾

Bióloga pela Universidade Veiga de Almeida. Mestranda em Engenharia Ambiental no PEA/UFRJ.

Selma Gomes Ferreira Leite

Profa. UFRJ/Departamento de Engenharia Bioquímica/Escola de Química/D.Sc.

Andrea Camardella de Lima Rizzo

Engenheira Química EQ/UFRJ, D.Sc.

Endereço⁽¹⁾: Rua Cachambi, 286/202 - Cachambi - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 20775-182 - Brasil - Tel: +55 (21) 2501-8715 - e-mail: carolpessanha@poli.ufrj.br

RESUMO

O principal objetivo do presente trabalho foi avaliar a potencialidade de três tipos distintos de surfactantes em promover a remoção de metais de solo contaminado, empregando a técnica de lavagem de solo (*soil washing*). Para realização do trabalho proposto foi selecionado o solo oriundo de um terreno localizado no estado do Rio de Janeiro, com comprovada contaminação por metais no solo e lençol freático. Foram selecionados diferentes surfactantes disponíveis no mercado: ácido cítrico; EDTA e o Tween-80. Para realização dos experimentos foram utilizados o solo contaminado, água destilada e o surfactante selecionado, deixando a solução em contato com o solo por 24 horas sob agitação orbital. Os resultados obtidos demonstraram que a técnica de lavagem de solo (*soil washing*) tem potencial para ser adotada como uma ação visando o saneamento de solos contaminados com metais. O emprego de ácido cítrico e EDTA apresentaram os percentuais de remoção mais satisfatórios. Entretanto, com intuito de baratear os custos envolvidos no processo, sugere-se que estudos complementares sejam realizados com o emprego do ácido cítrico, que apresenta o menor custo dentre os produtos adotados.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminação por Metais, Lavagem de Solo, Surfactantes.

INTRODUÇÃO

A contaminação de solo e águas subterrâneas é um problema que causa grande preocupação. As ações para saneamento ambiental demandam um elevado dispêndio de recursos financeiros e humanos, e pode levar anos para que o processo seja finalizado. As tecnologias de remediação ambiental muitas vezes apresentam limitações técnicas (comportamento dos contaminantes no meio; impossibilidade de “limpeza” integral das áreas contaminadas, etc); financeiras (alto investimento por longo período) e físicas (equipamentos apropriados). Entre as décadas de 80 e 90, nos EUA, foram identificados vários empecilhos na gestão das áreas contaminadas, tais como: custos elevados para remediação de áreas impactadas; metas de remediação que não eram alcançadas; etc. Embora a questão financeira não deva ser o requisito principal para o gerenciamento de áreas contaminadas, é um fator determinante para melhor alocação dos recursos disponíveis.

A contaminação de metais pesados no solo resulta, principalmente, de aplicação de resíduos urbanos e industriais e do uso de fertilizantes e pesticidas na agricultura. Concentrações elevadas de metais no solo podem afetar a produtividade, a biodiversidade e a sustentabilidade dos ecossistemas, constituindo risco para a saúde dos seres humanos e animais. Segundo levantamento realizado pela CETESB, divulgado em 2010, a contaminação por metais representam 6% do nº total de áreas contaminadas registradas junto ao órgão ambiental. Nas áreas que se encontram em remediação, ou nas quais a remediação foi finalizada, a lavagem de solo representa apenas 0,17% das técnicas adotadas, enquanto a remoção de solo responde por 14,6% das técnicas de remediação implantadas. No tratamento de solos contaminados, a técnica de *soil washing* tem sido considerada uma metodologia promissora e inovadora. A técnica pode ser aplicada *ex situ* (*soil washing*) ou *in situ* (*soil flushing*), empregando soluções aquosas de surfactantes para adsorção e remoção de contaminantes presentes no solo. A adição de surfactantes durante a lavagem de solo pode reduzir a tensão superficial entre os contaminantes e a água, promovendo a mobilização da fase orgânica residual e imiscível a ser extraída.

Mediante o exposto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar, em escala laboratorial, a potencialidade de três tipos distintos de surfactantes em promover a remoção de metais de solo contaminado, empregando a

técnica de lavagem de solo (*soil washing*). Mediante a obtenção de resultados favoráveis, a técnica de lavagem do solo seria uma opção ao método de escavação, proporcionando uma solução técnica mais interessante do ponto de vista econômico e ambiental.

ESTUDO DE CASO – DESCRIÇÃO DO LOCAL OBJETO DE ESTUDO

Para realização do trabalho proposto foi selecionado o solo oriundo de um terreno localizado no estado do Rio de Janeiro, onde foi detectado um passivo ambiental há cerca de seis anos. O terreno atualmente é ocupado por uma unidade industrial, com uma área de aproximadamente 85.000 m², onde foi verificada contaminação por metais no solo e lençol freático locais. Entre as décadas de 70 a 90 a área em questão foi ocupada por um empreendimento cuja atividade principal era a extração e venda de caulim, obtidos de jazidas existentes no local. No início dos anos 90 a empresa instalada no local iniciou um novo processo, de moagem de cinzas de zinco. No fim da década de 90 o empreendimento passou a exercer a atividade de beneficiamento e destinação final de coágulo de borracha e lodo de estações de tratamento de efluentes. Atualmente o terreno ainda abriga atividades potencialmente poluidoras.

O passivo ambiental na área foi descoberto durante um serviço de diagnóstico ambiental, em 2004; na ocasião foram detectados níveis de bário acima do valor de intervenção da Lista Holandesa em alguns dos pontos analisados. A partir deste estudo preliminar foram realizadas várias etapas de diagnóstico ambiental, com intuito de ampliar a área do terreno a ser investigada. A última etapa de diagnóstico ambiental foi realizada em 2009, quando foi contratado o serviço de Investigação de Detalhamento da Qualidade do Solo e da Água Subterrânea. Os resultados de solo indicaram concentrações acima dos valores orientadores da CETESB para os compostos arsênio, cádmio, cobre e zinco. Em relação à qualidade da água subterrânea foram identificadas plumas de zinco, chumbo, cádmio, cobalto e arsênio; entretanto, estas plumas encontram-se delimitadas no interior da área do empreendimento. Os metais chumbo e cádmio foram encontrados em concentrações ligeiramente acima dos limites de intervenção adotados em poços de monitoramento instalados na área externa ao terreno, sugerindo que a pluma desses compostos poderia estar extrapolando os limites da área do empreendimento.

Com base nos resultados obtidos e na avaliação de risco, a empresa consultora recomendou uma série de ações visando a mitigação do passivo ambiental observado na área, tais como: não consumir água no aquífero raso, devido às concentrações de metais acima do limite de potabilidade; escavação nos pontos amostrados de solo onde foram encontradas concentrações acima dos valores orientadores; instalação de sistema *pump and treat* e barreira hidráulica no limite da área do empreendimento; bombeamento e tratamento da água subterrânea no interior da planta.

Todas as ações ambientais sugeridas pela empresa de consultoria ambiental foram analisadas e discutidas em conjunto com o órgão ambiental do estado – INEA (Instituto Estadual do Ambiente). Mediante aprovação do órgão ambiental com relação às intervenções necessárias para o local, um plano de ação ambiental foi traçado, e desde o 2º semestre de 2010 tais ações vêm sendo executadas com intuito de promover o saneamento ambiental do local.

O presente estudo dá enfoque a uma das ações corretivas executadas no empreendimento – a remoção de solo contaminado.

PLANO DE AÇÃO AMBIENTAL – ETAPA DE REMOÇÃO DE SOLO CONTAMINADO

Na etapa de Diagnóstico Ambiental realizada no empreendimento recomendou-se a remoção de solo nos pontos que apresentaram concentrações de metais superiores aos valores de referência utilizados. Na ocasião foram obtidas concentrações superiores aos valores orientadores para os compostos arsênio, bário, cádmio, cobre e zinco. Mediante os resultados analíticos obtidos, e de forma a caracterizar o solo local, foram realizadas sondagens até a profundidade de 1,5m, de acordo com a contaminação observada em investigação anterior, para coleta de amostras de solo. As amostras foram analisadas seguindo a ABNT NBR 10.004:2004 – Resíduos Sólidos. Os resultados analíticos de todos os pontos amostrados indicaram que o solo local se enquadrava na Classe I – Resíduos Perigosos, tendo que ser removido e destinado de acordo com sua classificação.

O serviço de escavação demandou, aproximadamente, 30 dias de atividades de campo. A princípio o cronograma das atividades previa que o solo contaminado seria retirado em uma única etapa. Entretanto, mediante os resultados analíticos obtidos nas amostras de solo do fundo das cavas, verificou-se que mesmo após a escavação as concentrações de arsênio, bário, cádmio e zinco no solo ainda estavam acima dos valores orientadores adotados (CONAMA, 2009). Mediante tais resultados foram executadas mais duas outras etapas de remoção de solo.

Em função da necessidade de escavação no terreno houve desembolso de uma quantia significativa para dar prosseguimento a esta ação corretiva. Este serviço englobou custos para realização de análises químicas; locação de maquinário (retro escavadeira, caminhão à vácuo e caçambas); contratação de mão de obra qualificada para conduzir a escavação; destinação final adequada dos resíduos; e a compra de argila para recomposição das cavas. A Tabela 1 relaciona os gastos gerados ao longo da execução deste serviço.

Tabela 1: Custos Relativos à Remoção de Solo.

CUSTOS	VALOR TOTAL
Mão de obra	
Consultoria Ambiental	R\$ 45.000,00
Material e Equipamentos	
Retro Escavadeira	R\$ 3.800,00
Locação de Caçamba	R\$ 5.900,00
Caminhão a Vácuo	R\$ 3.800,00
Análises Químicas	R\$ 5.550,00
Destinação de Resíduos	R\$ 198.550,00
Argila	R\$ 9.450,00
Valor Total dos Custos	R\$ 272.050,00

Cabe ainda ressaltar que neste caso não houve custos adicionais referentes à locação de pá carregadeira e rolo compactador de solo (equipamentos utilizados na fase final do serviço de escavação, com intuito de verter a argila para recomposição das cavas e compactação do solo, respectivamente); e locação de veículos para o transporte dos resíduos perigosos até o receptor final. No decorrer das etapas de escavação o cliente se propôs a realizar esta parte do serviço, utilizando maquinário próprio da empresa. Com isto, os custos relativos à remoção de solo na unidade industrial foram diminuídos.

Conforme ilustrado na tabela acima houve necessidade de desembolso de uma quantidade significativa de recursos financeiros para pôr em prática apenas uma das ações corretivas recomendadas para remediação ambiental da área. O custo médio deste processo foi de R\$ 760,00 por tonelada destinada. Com intuito de promover a redução dos custos envolvidos na remediação, foi proposto avaliar a potencialidade de surfactantes em promover a remoção de metais de solo contaminado, empregando a lavagem de solo (*soil washing*).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para condução dos experimentos foi selecionado o solo proveniente de uma das cavas que foram abertas no terreno da unidade industrial, durante a 1ª etapa da remoção do solo contaminado por metais. O solo coletado, na ocasião da escavação, apresentou concentrações dos compostos arsênio, cádmio e zinco superiores aos valores orientadores adotados. Este solo, ainda no local, passou pelo processo de homogeneização, quarteamento e estocagem em lotes de aproximadamente 04 kg cada.

Imediatamente após a coleta de solo da cava, algumas alíquotas de solo foram enviadas para laboratório para realização de ensaios para caracterização do solo: Capacidade de Troca Catiônica, Matéria Orgânica, Massa Específica Aparente, Massa Específica Aparente Solo Seco, Massa Específica Real dos Grãos, Porosidade Efetiva, Porosidade Total, Umidade e Granulometria.

Com intuito de obter as concentrações iniciais de metais no solo antes do início dos experimentos, foram coletadas amostras em duplicata do solo contaminado para análises químicas do referido parâmetro.

Foram selecionados diferentes surfactantes disponíveis no mercado: ácido cítrico (ácido orgânico natural); EDTA – ácido etilenodiaminotetracético (ácido sintético); e o Tween-80 (surfactante químico). A escolha dos surfactantes adotados se deu através de revisão bibliográfica e também por questões de custos. Foram, ainda, definidas concentrações distintas para emprego dos surfactantes selecionados, a saber: 0,1%, 1,0 % e 10,0%; e o tempo de exposição ao surfactante, que foi de 24 horas.

Para realização dos experimentos através da aplicação da técnica de lavagem de solo foram utilizadas amostras de 35 g de solo contaminado. A solução com cada um dos surfactantes selecionados foi preparada em *erlenmeyer*, adicionando 175 mL de água destilada e o surfactante selecionado, em cada uma das concentrações adotadas. A solução de água e surfactante foi agitada brevemente e imediatamente após foi adicionada a amostra de 35 g de solo. A solução preparada foi deixada em contato com a alíquota de solo pelo período de 24 horas, sob agitação orbital (150 rpm), com temperatura de 30°C.

Passado o período de 24 horas a lama formada no processo de agitação orbital foi submetida a centrifugação. Após este processo, o solo que ficou contido no interior dos tubos utilizados foram removidos com auxílio de uma espátula, e alocados dentro dos frascos para coleta de solo. A fase líquida obtida foi submetida ao processo de filtração, utilizando papel filtro do tipo filtração rápida, e também foi alocada em frascos próprios para coleta de água.

As amostras de solo e água foram enviadas ao laboratório para realização dos ensaios analíticos do parâmetro metais. As metodologias adotadas pelo laboratório para execução das análises químicas foram: 3050 B: 1996 e 6010 B: 1996, ambas editadas pela *Environmental Protection Agency (U.S.EPA)*; e 3030 F: 2005; 3120 B: 2005 e 3112 B: 2005, editadas pela *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater (SMWW – 21º ed. 2005, Part 3000)*. Os experimentos foram realizados em duplicata. Para fins de controle, foi realizado o mesmo procedimento, em duplicata, utilizando apenas água destilada, sem a adição de qualquer surfactante.

RESULTADOS

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de granulometria, e as concentrações iniciais de metais no solo, respectivamente.

Tabela 2: Resultados de Granulometria do Solo.

Granulometria	% no Solo
Cascalho e Outros (>2mm)	12,6
Areia Grossa (2mm a >0,6 mm)	22,5
Areia Média (0,6 mm a >0,2 mm)	12,4
Areia Fina (0,2 mm a >0,06mm)	11,3
Silte (0,06mm a >0,002mm)	16,6
Argila (<0,002mm)	24,6

Tabela 3: Concentrações Iniciais de Metais no Solo.

Parâmetros	Concentração Inicial no Solo	Valores Orientadores		Limite de Detecção
		Prevenção	Investigação (Industrial)	
Bário	1949,0	150,0	750,0	2,0
Cádmio	31,6	1,3	20,0	0,1
Cobre	74,9	60,0	600,0	0,1

Concentrações acima dos Valores de Prevenção (CONAMA 420/09).
Concentrações acima dos Valores de Investigação - Industrial (CONAMA 420/09).

Em função da extensão do trabalho, foram selecionados apenas alguns dos resultados analíticos obtidos, que serão discutidos neste artigo. Para apresentação foram selecionados os resultados dos compostos bário, cádmio e cobre; tais metais haviam sido detectados no solo em níveis superiores aos valores orientadores, na etapa de Diagnóstico Ambiental.

• BÁRIO

A Figura 1 exibe os percentuais de remoção de bário no solo obtidos empregando os três surfactantes e concentrações selecionadas. Neste caso as maiores taxas de remoção obtidas, superiores a 90%, referem-se ao tratamento com emprego do Tween-80, na faixa de 0,1 a 1,0%. Quando o surfactante foi aplicado a 10%, o produto que obteve desempenho mais favorável foi o ácido cítrico. Ressalta-se ainda que o ácido cítrico apresentou os resultados mais homogêneos de todos os surfactantes empregados neste composto, pois a medida que o percentual do produto foi elevado, maiores foram as taxas de remoção do metal no solo.

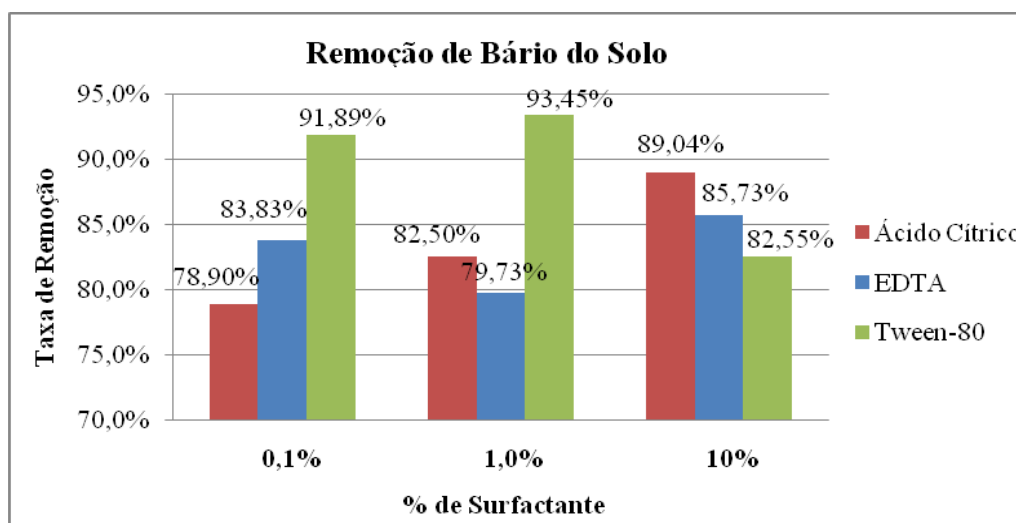


Figura 1: Remoção de Bário do Solo.

A Figura 2 apresenta as concentrações de bário obtidas nas amostras de água. Verificou-se que com o emprego do ácido cítrico foram detectadas as maiores concentrações de bário na água. Observa-se também que o Tween-80 teve um desempenho ruim à medida que a concentração do produto foi aumentada. Tal como demonstrado no resultado das amostras de solo, o ácido cítrico também apresentou os resultados mais homogêneos de todos os surfactantes empregados, pois à medida que o percentual do produto foi elevado, maiores foram as concentrações de bário na água.

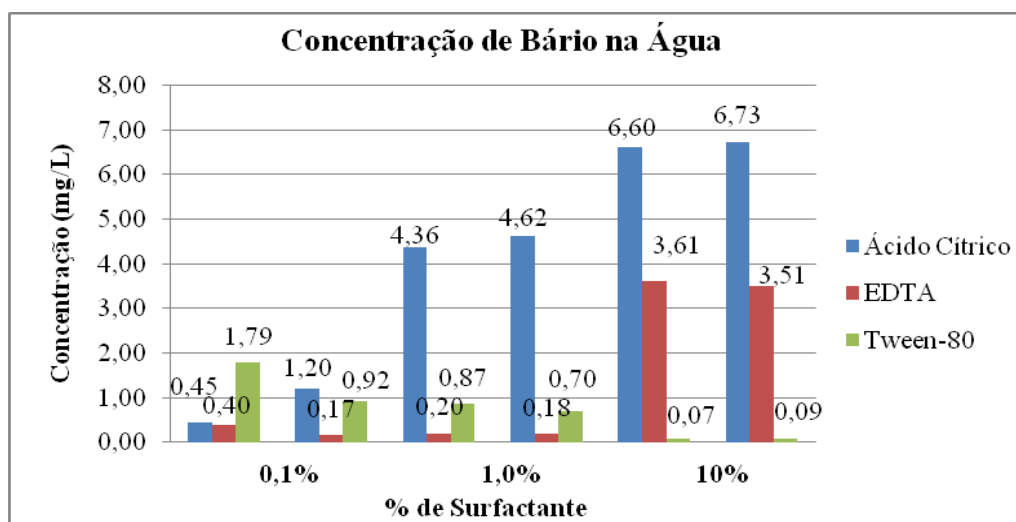


Figura 2: Concentração de Bário na Água (amostras duplicatas).

• CÁDMIO

As taxas mais elevadas de remoção de cádmio do solo foram obtidas com aplicação do EDTA, conforme ilustrado na Figura 3. No geral o Tween-80 apresentou percentuais de remoção mais baixos quando comparados aos resultados dos demais surfactantes. O ácido cítrico e o EDTA apresentaram resultados homogêneos e coerentes, com taxas mais elevadas de remoção do contaminante do solo mediante o emprego de concentrações maiores do produto na solução aquosa.

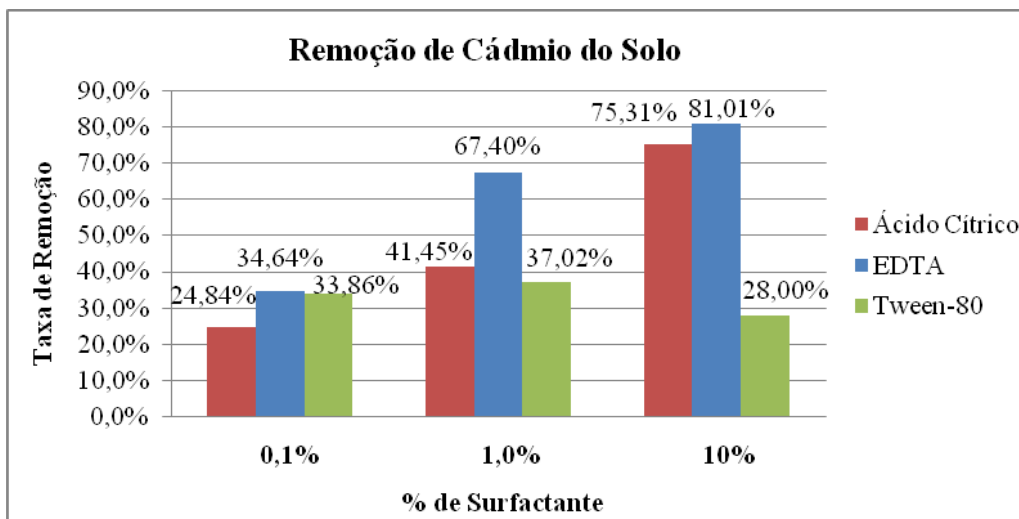


Figura 3: Remoção de Cádmio do Solo.

As concentrações de cádmio nas amostras de água revelaram que o ácido cítrico apresentou melhor desempenho. Com a elevação do percentual de ácido cítrico utilizado na solução, foram obtidas maiores concentrações de cádmio na água. A utilização do EDTA também apresentou resultados positivos. Com relação à percentual de surfactante aplicado, não foi observada diferença significativa entre as concentrações de cádmio obtidas na aplicação de 1,0 ou 10,0% do produto. Corroborando os resultados de solo, mais uma vez o Tween-80 apresentou desempenho abaixo do esperado.

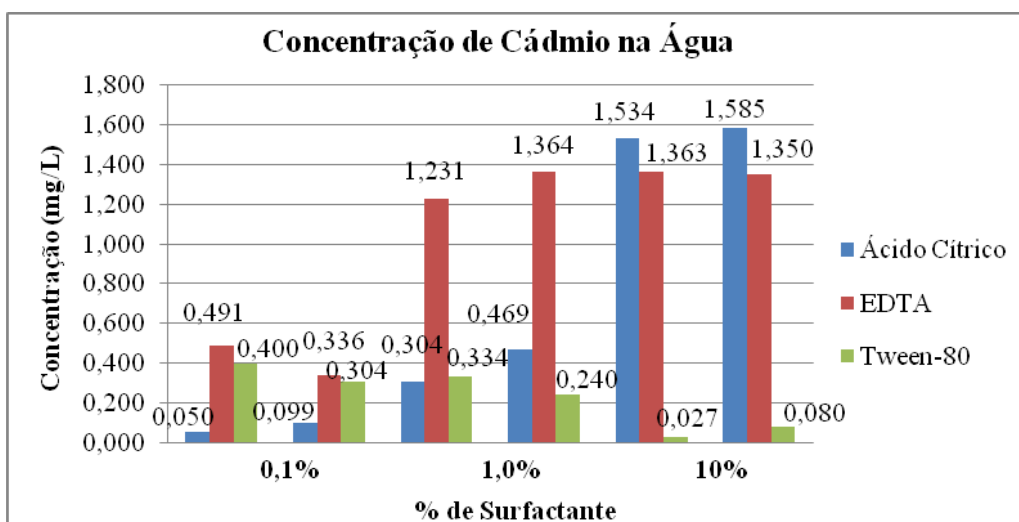


Figura 4: Concentração de Cádmio na Água (amostras duplicatas).

• COBRE

Os percentuais de remoção de cobre atingiram as taxas mais elevadas com o uso do EDTA. Nota-se, ainda, que o ácido cítrico e o EDTA apresentaram os resultados homogêneos. O Tween-80 apresentou decréscimo na taxa de remoção na concentração de 10% do produto. Os resultados podem ser observados na Figura 5.

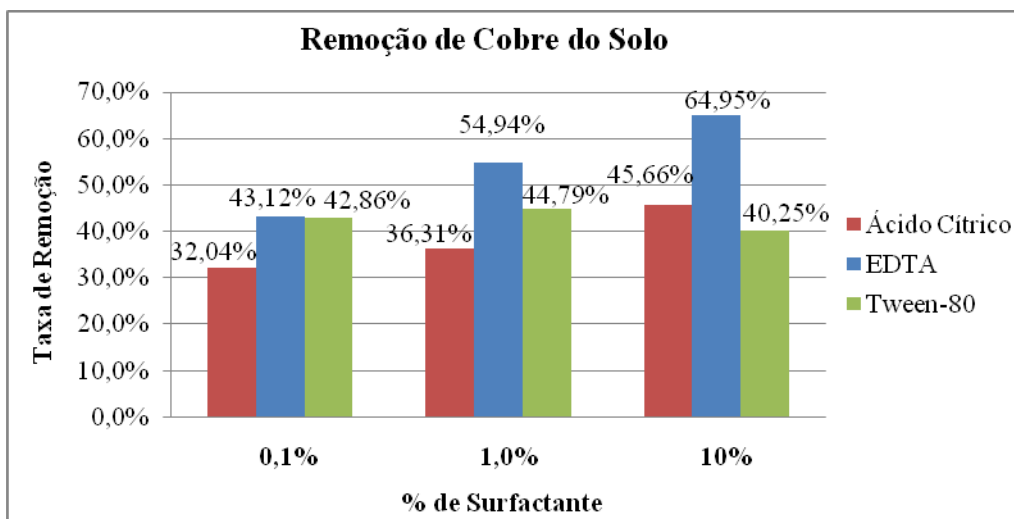


Figura 5: Remoção de Cobre do Solo.

Conforme ilustrado na Figura 6 os resultados analíticos de cobre na água confirmam os resultados de solo obtidos; o EDTA proporcionou melhor desempenho, apresentando concentrações de cobre mais elevadas em comparação aos demais produtos empregados. O Tween-80 apresentou bom desempenho na faixa de 1,0%, quando comparado aos resultados obtidos dos compostos bário e cádmio; já na faixa de 10% houve um decréscimo nas concentrações obtidas.

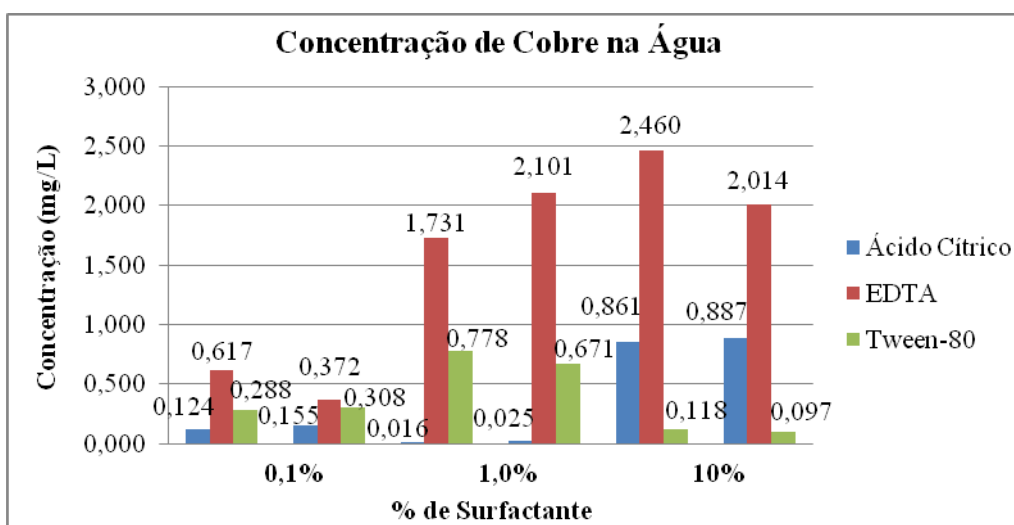


Figura 6: Concentração de Cobre na Água (amostras duplicatas).

• BRANCO

As Figuras 7 e 8 demonstram os resultados obtidos nas amostras controle, onde foi utilizada apenas água destilada, sem a adição de surfactante.

A Figura 7 apresenta os percentuais de remoção de metais no solo. A taxa de remoção de bário teve índice bem similar aos índices obtidos com o emprego de surfactantes, com percentual acima de 80%. O resultado de cádmio, com percentual de remoção de 36%, ficou acima dos resultados obtidos com aplicação dos surfactantes na concentração de 0,1%. A taxa de remoção de cobre revelou o pior desempenho (com 17%) frente aos percentuais obtidos com a utilização de surfactantes (onde a menor taxa de remoção obtida foi de 32%).

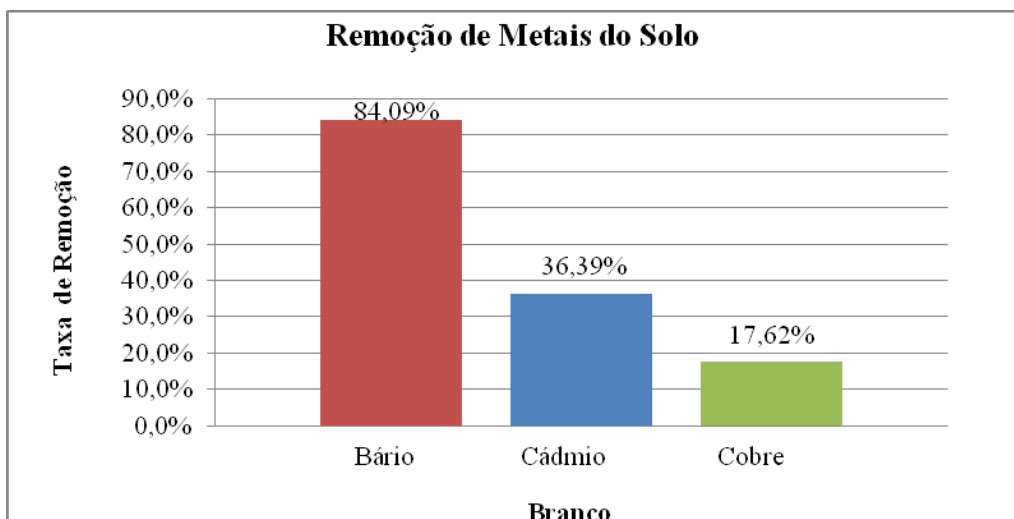


Figura 7: Remoção de Metais do Solo.

Observa-se na Figura 8 que as concentrações obtidas nas amostras de água superaram a maioria das concentrações obtidas quando houve aplicação dos surfactantes a 0,1%. As concentrações alcançadas para os compostos cádmio e cobre ficaram abaixo de grande parte das concentrações atingidas mediante aplicação de surfactante.

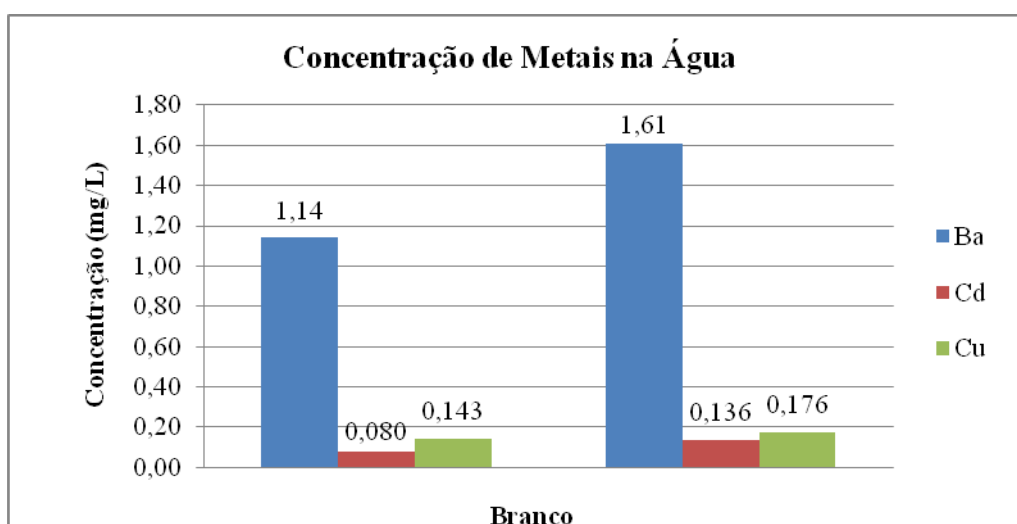


Figura 8: Concentração de Metais na Água (amostras duplicatas).

CONCLUSÕES

- Os resultados obtidos demonstraram que a técnica de lavagem de solo (*soil washing*) tem potencial para ser adotada como uma ação visando o saneamento de solos contaminados com metais. Embora alguns dos resultados analíticos de solo ainda tenham apresentado concentrações de cádmio superiores aos níveis de intervenção adotados mesmo após a aplicação do surfactante, as taxas de remoção obtidas foram extremamente favoráveis. Com o resultado obtido, por exemplo, os custos com o transporte e a destinação final de resíduos poderiam ser consideravelmente reduzidos; e o solo tratado poderia ser reutilizado, minimizando gastos com a compra de solo para preenchimento das cavas.
- Embora tenham ocorrido as maiores taxas de remoção de metais do solo com a aplicação do Tween-80 (para o composto bário, com percentual de remoção entre 91% a 93%), de maneira geral tal produto não apresentou resultados tão favoráveis quando comparados aos demais surfactantes utilizados. Nota-se ainda que a concentração de 10% de Tween-80 não apresentou resultados positivos para nenhuma das amostras de solo e água. A concentração ideal deste surfactante pode ser apontada na faixa de 1,0%.

3. Os resultados obtidos com ácido cítrico e EDTA apresentaram percentuais de remoção de contaminantes do solo variando entre 24% a 89%. As maiores taxas de remoção para ambos os produtos foram observadas com a concentração máxima de surfactante empregado – 10%. Ressalta-se ainda que os resultados obtidos para ambos os surfactantes mostram coerência, pois à medida que se verifica a remoção de metais do solo analisado, é possível notar a mobilização do contaminante para a solução aquosa.
4. Em termos de custo, o surfactante utilizado que apresenta o menor preço no mercado é o ácido cítrico, com preço em torno de R\$ 7,00/kg. Mediante a premissa do projeto, de redução de custos envolvidos na remediação do solo, e em função dos resultados positivos evidenciados com o uso do ácido cítrico, este produto poderia ser considerado como uma opção satisfatória de tratamento para solos contaminados com metais.
5. Cabe ressaltar que os resultados positivos obtidos podem ter sido em função do solo apresentar grande parte de sua composição de areia. Sabe-se que os contaminantes apresentam a tendência de estarem absorvidos a grãos de granulometria mais fina, devido à maior superfície específica. No solo utilizado neste estudo a argila responde somente por 24% da composição do material analisado. A tendência de concentração de metais em partículas de solo menores justificaria, por exemplo, a adoção de técnicas para segregação do solo contaminado, onde uma menor quantidade de solo receberia tratamento, reduzindo assim os gastos envolvidos na execução do plano de ação ambiental.
6. Estudos adicionais em laboratório poderiam determinar o melhor método de aplicação do produto e o tempo ideal de exposição do solo contaminado a solução surfactante. Também é necessário um estudo mais aprofundado de sua viabilidade econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DERMONT, G., BERGERON, M., MERCIER, G., RICHER-LAFLÈCHE, M., 2008. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials* 152, 1–31, mar. 2008.
2. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO - CETESB. Texto explicativo - Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. Dez. 2010.
3. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA nº 420/2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. DOU nº 249, em 30/12/2009, pgs. 81-84.
4. CORRER, C.J.; MAZZOCHIN, L.F.; LOBO, I.; SAAB, O.J.G.A.; GUEDES, C.L.B. Aplicação “in situ” de surfactantes em solo contaminado com petróleo e tratamento da água residual com agente oxidante. 4º PDPETRO, out. 2007.
5. MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, Viçosa, v. 30, n. 6, Dez. 2006.