Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

ÉRICA FERREIRA SOUTHGATE

Avaliação da Técnica de Lavagem de Solo Associada à Biorremediação para Tratamento de um Solo Contaminado com Metais Pesados e Hidrocarbonetos de Petróleo.

RIODE JANEIRO

2015

ÉRICA FERREIRA SOUTHGATE

Avaliação da Técnica de Lavagem de Solo Associada à Biorremediação para Tratamento de um Solo Contaminado com Metais Pesados e Hidrocarbonetos de Petróleo.

Dissertação de Mestrado Acadêmico apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos à obtenção do titulo de Mestre em Ciências.

Orientadoras: Selma Gomes Ferreira Leite, DSc.
Andréa Camardella de Lima Rizzo, DSc.

RIO DE JANEIRO
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

F726a

Ferreira Southgate, Érica
Avaliação da Técnica de Lavagem de Solo Associada à Biorremediação para Tratamento de um Solo Contaminado com Metais Pesados e Hidrocarbonetos de Petróleo / Érica Ferreira Southgate. -- Rio de Janeiro, 2015.
97 f.

Orientadora: Selma Gomes Ferreira Leite.
Coorientadora: Andréa Camardella de Lima Rizzo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

1. Lavagem de solo. 2. Biorremediação. 3. Metais pesados. 4. Hidrocarbonetos totais de petróleo. I. Gomes Ferreira Leite, Selma , orient. II. Camardella de Lima Rizzo, Andréa, coorient. III. Título.

ÉRICA FERREIRA SOUTHGATE

Avaliação da Técnica de Lavagem de Solo Associada à Biorremediação para Tratamento de um Solo Contaminado com Metais Pesados e Hidrocarbonetos de Petróleo.

Dissertação de Mestrado Acadêmico apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos à obtenção do titulo de Mestre em Ciências.

Aprovada em 17 de julho de 2015

Selma Gomes Ferreira Leite, DSc. EQ/UFRJ (Orientadora)

Andréa Camardella de Lima Rizzo, DSc. CETEM (Orientadora)

Eliana Mossé Alhadeff, DSc. EQ/UFRJ

Cláudia Duarte de Cunha, DSc. CETEM

Maria Claudia Barbosa, DSc. COPPE/UFRJ

Dedico minha dissertação ao meu marido, Rodrigo, por todo apoio, amor, carinho e dedicação, sem os quais essa conquista não seria possível.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez.”

(George Bernard Shaw)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, por todo o apoio e incentivo e a meu pai que, embora não esteja mais entra nós, é um dos meus grandes exemplos de vida.

Ao meu marido, Rodrigo, pelo companheirismo, amor, carinho, força e incentivo dado à realização deste trabalho e em todas as minhas decisões de vida.

Às minhas orientadoras, Selma Leite e Andréa Rizzo, pela orientação em si no desenvolvimento do trabalho, pela paciência e carinho.

Aos meus colegas de laboratório, que tornaram as horas de trabalho muito mais divertidas: Joyce Benzaquem, Manuela Pessanha, Everton Reis, Cristina Lima, Bárbara Cardozo, Tayrinni Correia, Douglas Viller e Victor Guimarães.

Aos Técnicos do CETEM, Leonard Santos e Ronan Erbe, pela disponibilidade e instrução.

Ao CETEM, pelo fornecimento do solo contaminado e pelo apoio técnico.

À Escola de Química – UFRJ e todo o seu corpo docente pela base da minha formação profissional.

À Fundação COPPETEC pelo apoio financeiro.

RESUMO

SOUTHGATE, Érica Ferreira. **Avaliação da Técnica de Lavagem de Solo Associada à Biorremediação para Tratamento de um Solo Contaminado com Metais Pesados e Hidrocarbonetos de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

O principal objetivo desse trabalho foi verificar a viabilidade da associação das técnicas de lavagem de solo e biorremediação com o intuito de tratar um solo contaminado por hidrocarbonetos derivados de petróleo e metais pesados (cobre, níquel e zinco).

Na técnica de lavagem de solo foram avaliados três agentes sequestrantes, ácido cítrico, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e Tween 80. Os compostos foram testados quanto à sua capacidade de remover hidrocarbonetos e, principalmente, metais pesados. Para isso, foram realizados testes de lavagem com os três agentes utilizando-se concentrações diferentes e tempos de lavagem diferentes.

Após a etapa de lavagem, o solo foi submetido à biorremediação, sendo o objetivo dessa etapa a redução da concentração de hidrocarbonetos de petróleo.

Os aditivos que apresentaram um maior potencial para a remoção de metais pesados durante a lavagem do solo foram o ácido cítrico (reduzindo em 38,5, 37 e 92,6% as concentrações de cobre, níquel e zinco, respectivamente) e o EDTA (64,6, 34,9 e 90%), mas não foram eficientes na remoção dos hidrocarbonetos. Já o tween 80 conseguiu remover cerca de 40% dos hidrocarbonetos, porém removeu uma quantidade muito baixa dos metais, menos de 5%.

Em virtude desses resultados, na segunda etapa do trabalho, a biorremediação foi aplicada ao solo que havia sido lavado com ácido cítrico e EDTA e, para fins de comparação, também foram biorremediadas amostras de solo lavado com água destilada e não lavado. Nessa etapa foi removido aproximadamente 15% dos hidrocarbonetos presentes, independente da condição de lavagem. Porém, como resultado global, a lavagem do solo com ácido cítrico seguida da biorremediação teve o melhor resultado em termos de remoção dos hidrocarbonetos (25%) e metais pesados, 38,5, 36,98 e 92,58% de cobre, níquel e zinco, respectivamente.

Palavras-chave: Lavagem de solo, biorremediação, metais pesados, hidrocarbonetos totais de petróleo.

ABSTRACT

SOUTHGATE, Érica Ferreira. **Avaliação da Técnica de Lavagem de Solo Associada à Biorremediação para Tratamento de um Solo Contaminado com Metais Pesados e Hidrocarbonetos de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The main purpose of this work was to identify the viability of the association of this two techniques: soil washing and bioremediation in order to treat a contaminated soil with total petroleum hydrocarbons (TPH) and heavy metals (copper, nickel and zinc).

During the soil washing experiments tree agents were evaluated: citric acid, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and tween 80. These compounds were tested as their ability to remove hydrocarbons and, specially, heavy metals. And, therefore, soil washing tests were performed with those three surfactants with three different concentrations and washing times.

After the soil was washed, it was subjected to the process of bioremediation in order to reduce do concentration of petroleum hydrocarbons.

The citric acid and the EDTA were the agents which presented the most potential in regarding the removal of the heavy metal during the soil washing, in which the citric acid removed 38,5, 37 and 92,6% of the copper, nickel and zinc, respectively and the EDTA removed 64,6, 34,9 and 90%. But these surfactants weren't able to reduce significantly the concentration of TPH. While tween 80 achieved around 40% removal of TPH, although it was unable to remove heavy metals.

In light of these results, on the second stage of this work, the bioremediation was applied to the soil that had been washed with citric acid and EDTA and, for the purpose of comparison, it was also bioremediated soil samples that were washed with distilled water and samples that weren't washed. On this stage, it was removed about 15% of all hydrocarbons, regardless of the soil washing condition. But, as a global result, the soil washing with citric acid followed by the bioremediation had the best outcome in terms of removal of total petroleum hydrocarbons (25%) and heavy metals, 38,5, 36,98 e 92,58% of copper, nickel and zinc, respectively.

Key-words: soil washing, bioremediation, total petroleum hydrocarbons, heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Esquema representando a contaminação do subsolo e de aquíferos causada por vazamentos de (a) LNAPLs e (b) DNAPLs. 10

Figura 3.2: Custo do tratamento de solos. 17

Figura 3.3: Esquema *in situ* para a descontaminação do solo. 17

Figura 3.4: Processo típico de lavagem de solo *in situ*. 22

Figura 3.5: Processo típico de lavagem de solo. 22

Figura 3.6: Formação de micelas. 24

Figura 3.7: Formação do complexo metal/ligando com ligantes mono, bi e polidentados. M: metal; D: átomos dadores do agente complexante. 26

Figura 3.8: Variação da atividade microbiológica com a mudança da temperatura nos solos...29

Figura 3.9: Variação da atividade microbiológica com a mudança do pH nos solos. 30

Figura 4.1: Bandeja com solo lavado com ácido cítrico. 39

Figura 4.2: Sistema de biorremediação. 39

Figura 5.1: Diagrama de Pareto da remoção de hidrocarbonetos de petróleo no solo lavado com ácido cítrico. 43

Figura 5.2: Gráfico das médias de remoção de HTP para o ácido cítrico. 44

Figura 5.3: Valores previstos versus valores observados para a remoção de HTP na lavagem com ácido cítrico. 44

Figura 5.4: Gráfico do percentual de remoção de cobre nas diversas condições de estudo: (1): menor concentração e menor tempo; (2) menor concentração e maior tempo; (3): ponto central; (4) maior concentração e menor tempo; (5): maior concentração e maior tempo. 45

Figura 5.5: Gráfico do percentual de remoção de níquel nas diversas condições de estudo: (1): menor concentração e menor tempo; (2) menor concentração e maior tempo; (3): ponto central; (4) maior concentração e menor tempo; (5): maior concentração e maior tempo. 46

Figura 5.6: Gráfico do percentual de remoção de zinco nas diversas condições de estudo: (1): menor concentração e menor tempo; (2) menor concentração e maior tempo; (3): ponto central; (4) maior concentração e menor tempo; (5): maior concentração e maior tempo. 47

Figura 5.7: Gráfico dos percentuais de remoção dos metais cobre, níquel e zinco após a lavagem do solo com água destilada. 48

Figura 5.8: Gráfico do percentual de remoção nas diversas condições de estudo: (1): menor concentração e menor tempo; (2) menor concentração e maior tempo; (3): ponto central; (4) maior concentração e menor tempo; (5): maior concentração e maior tempo.....51

Figura 5.9: Gráficos da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo no decorrer da biorremediação dos solos lavados com ácido cítrico, EDTA, água destilada e do solo não lavado.....52

Figura 5.10: Gráficos do percentual de remoção de hidrocarbonetos de petróleo dos solos lavados com ácido cítrico, EDTA, água destilada e de solo não lavado após sete semanas de tratamento.....54

Figura A-1: Diagrama de Pareto da remoção de níquel no solo lavado com ácido cítrico. 64

Figura A-2: Gráfico das médias de remoção de níquel na lavagem do ácido cítrico. 64

Figura A-3: **:** Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de níquel na lavagem com ácido cítrico. 65

Figura A-4: Diagrama de Pareto da remoção de zinco no solo lavado com ácido cítrico.....66

Figura A-5: Gráfico das médias de remoção de zinco na lavagem do ácido cítrico. 66

Figura A-6: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de zinco na lavagem com ácido cítrico. 66

Figura A-7: Diagrama de Pareto da remoção de cobre no solo lavado com EDTA..... 67

Figura A-8: Gráfico das médias de remoção de cobre na lavagem do EDTA. 68

Figura A-9: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de cobre na lavagem com EDTA. 68

Figura A-10: Diagrama de Pareto da remoção de níquel no solo lavado com EDTA. 69

Figura A-11: Gráfico das médias de remoção de níquel na lavagem do EDTA. 69

Figura A-12: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de níquel na lavagem com EDTA. 70

Figura A-13: Diagrama de Pareto da remoção de zinco no solo lavado com EDTA. 70

Figura A-14: Gráfico das médias de remoção de zinco na lavagem do EDTA. 71

Figura A-15: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de zinco na lavagem com EDTA. 71

Figura A-16: Diagrama de Pareto da remoção de cobre no solo lavado com tween 80. 72

Figura A-17: Gráfico das médias de remoção de cobre na lavagem do tween 80. 72

Figura A-18: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de cobre na lavagem com tween 80. 73

Figura A-19: Diagrama de Pareto da remoção de níquel no solo lavado com tween 80. 74

Figura A-20: Gráfico das médias de remoção de níquel na lavagem do tween 80. 74

Figura A-21: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de níquel na lavagem com tween 80..... 74

Figura A-22: Diagrama de Pareto da remoção de zinco no solo lavado com tween 80. 75

Figura A-23: Gráfico das médias de remoção de zinco na lavagem do tween 80. 75

Figura A-24: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de zinco na lavagem com tween 80. 76

Figura B-1: Diagrama de Pareto da remoção de hidrocarbonetos de petróleo no solo lavado com ácido cítrico. 77

Figura B-2: Gráfico das médias de remoção de HTP para o ácido cítrico. 78

Figura B-3: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de HTP na lavagem com ácido cítrico. 78

Figura B-4: Diagrama de Pareto da remoção de hidrocarbonetos de petróleo no solo lavado com EDTA. 79

Figura B-5: Gráfico das médias de remoção de HTP para o EDTA. 79

Figura B-6: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de HTP na lavagem com EDTA. 80

Figura B-7: Diagrama de Pareto da remoção de hidrocarbonetos de petróleo no solo lavado com tween 80. 80

Figura B-8: Gráfico das médias de remoção de HTP para o tween 80. 81

Figura B-9: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de HTP na lavagem com tween 80. 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Valores orientadores para solos. 14

Tabela 3.2: Valores orientadores para solos em São Paulo. 15

Tabela 3.3: Valores orientadores para solos segundo a legislação holandesa, considerando-se os teores de argila e de matéria orgânica de 0%. 16

Tabela 4.1: Principais características do solo. 35

Tabela 4.2: Concentrações dos surfactantes testadas. 36

Tabela 4.3: Planejamento fatorial 2^2 com ponto central e duplicata para o ácido cítrico. 38

Tabela 4.4: Planejamento fatorial 2^2 com ponto central e duplicata para o EDTA. 38

Tabela 4.5: Planejamento fatorial 2^2 com ponto central e duplicata para o tween 80. 38

Tabela 5.1: Valores de remoção de HTP para o ácido cítrico. 41

Tabela 5.2: Valores de remoção de HTP para o EDTA. 41

Tabela 5.3: Valores de remoção de HTP para o tween 80. 42

Tabela 5.4: Valores de percentual de remoção de HTP, cobre, níquel e zinco para o ácido cítrico. 49

Tabela 5.5: Valores de percentual de remoção de HTP, cobre, níquel e zinco para o EDTA. 49

Tabela 5.6: Valores de percentual de remoção de HTP, cobre, níquel e zinco para o tween 80. 50

Tabela 5.7: Valores das concentrações finais dos metais cobre, níquel e zinco após a lavagem do solo com ácido cítrico e EDTA. 50

Tabela 5.8: Valores finais de concentração de HTP após a biorremediação. 56

SUMÁRIO

1.	**INTRODUÇÃO**	01
2.	**OBJETIVOS**	05
3.	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	07
3.1.	Contaminação de Solos	07
3.2.	Contaminação por hidrocarbonetos	09
3.3.	Contaminação por metais pesados	11
3.4.	Legislação Ambiental	13
3.5.	Remediação de áreas contaminadas	16
3.5.1.	Principais técnicas de remediação	18
3.5.2.	Lavagem de solo	21
3.5.3.	Biorremediação	26
4.	**MATERIAIS E MÉTODOS**	35
4.1.	O solo	35
4.2.	Lavagem do solo	36
4.3.	Biorremediação	38
5.	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	41
5.1.	Lavagem do solo	41
5.1.1.	HTP	41
5.1.2.	Metais pesados	49
5.2.	Biorremediação	52
6.	**CONCLUSÕES E SUGESTÕES**	57
6.1.	Quanto à lavagem do solo	57
6.2.	Quanto à biorremediação	57
6.3.	Quanto à associação da lavagem do solo e da biorremediação	58
6.4.	Sugestões	58

REFERÊNCIAS BIBLIOGÁFICAS 59
APÊNCICES 63

1. Introdução

De acordo com a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo), “solo é um meio complexo e heterogêneo, produto de alteração do remanejamento e da organização do material original (rocha, sedimento ou outro solo), sob a ação da vida, da atmosfera e das trocas de energia que aí se manifestam, e constituído por quantidades variáveis de minerais, matéria orgânica, água da zona não saturada e saturada, ar e organismos vivos, incluindo plantas, bactérias, fungos, protozoários, invertebrados e outros animais.”

São funções do solo:

• sustentação da vida e do "habitat" para pessoas, animais, plantas e outros organismos;
• manutenção do ciclo da água e dos nutrientes;
• proteção da água subterrânea;
• conservação das reservas minerais e de matérias primas;
• produção de alimentos e
• meio para manutenção da atividade sócio-econômica.

O solo é ainda um sistema complexo composto por frações sólida, líquida e gasosa, além de ter constituintes orgânicos e minerais e ser habitado por micro-organismos que catalisam várias reações importantes. A matéria orgânica no solo inclui plantas em decomposição e compostos húmicos que foram sintetizados pela ação de micro-organismos e os constituintes minerais incluem rochas em decomposição, argilominerais e hidróxidos de metais. As substancias minerais e húmicas estão intimamente ligadas, formando um complexo sistema coloidal essencial ao crescimento das plantas e retenção de umidade (ALLOWAY, AYRES, 1997).

Se por um lado o sistema coloidal do solo é necessário para a manutenção de sua fertilidade, por outro lado ele dificulta a remoção de poluentes, já que o solo retém eficientemente substâncias orgânicas e inorgânicas por diversos mecanismos, desde adsorção física até a formação de ligações químicas relativamente fortes (BRAGATO, 2006).

O crescente consumo, produção e exploração de matérias primas, como combustíveis de origem fóssil e mineral, associado ao crescimento populacional nas últimas décadas e ao

desenvolvimento agrícola e industrial, têm originado uma série de problemas ambientais em função de geração de resíduos tóxicos.

De acordo com a CETESB, contaminação é a introdução no meio ambiente de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou outros elementos em concentrações que afetem a capacidade do solo de assumir suas funções naturais ou legalmente garantidas e/ou possam afetar a saúde humana (CETESB, GTZ, 2001).

A contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas últimas décadas em países industrializados. O conceito de proteção dos solos foi o último a ser abordado nas políticas ambientais dos países industrializados, bem após os problemas ambientais decorrentes da poluição das águas e da atmosfera terem sido tratados.

O reconhecimento da importância da preservação dos solos representa o primeiro passo na criação de políticas de preservação do solo e das águas subterrâneas, evitando-se a criação de novas áreas contaminadas (MARÃO, 2006).

O desenvolvimento industrial e o crescimento populacional observado nas últimas décadas, em particular, o crescimento dos setores ligados à produção de energia, estão relacionados com um grande número de ações que põem em risco o meio ambiente. A questão energética é o alicerce para os planos de desenvolvimento das nações, porém, os governos, a sociedade, as instituições de pesquisa e as próprias empresas geradoras precisam se responsabilizar por uma gestão responsável e sustentável dos recursos naturais (BRASIL, 2006).

O petróleo tem presença importantíssima nesse contexto, sendo utilizado nos mais diversos produtos, dos combustíveis aos cosméticos. Porém, todas as fases que compõem os processos de utilização do petróleo podem gerar grandes impactos ambientais (BRASIL, 2006).

O conhecimento dos riscos ambientais presentes nas diversas áreas operacionais de exploração/transporte/refinamento do petróleo viabiliza procedimento de minimização em casos de problemas e facilita a escolha de técnicas eficientes de remediação. Porém um passivo ambiental importante está relacionado com a possibilidade de vazamentos e derramamentos durante a exploração/transporte e junto aos tanques de estocagem da matéria prima e dos produtos beneficiados (PICARELLI, 2003).

Assim, os frequentes derramamentos de petróleo e seus derivados registrados em solos brasileiros vêm motivando o desenvolvimento de novas tecnologias que visam,

principalmente, a descontaminação dessas matrizes. Diante disso, várias técnicas físicas, químicas e biológicas vêm sendo desenvolvidas para a remoção ou degradação *in situ* ou *ex situ* de petróleo derramado e para a redução de seus efeitos sobre o ecossistema, especialmente os tóxicos, como os metais pesados (ANDRADE, 2010).

Dentre as técnicas desenvolvidas, a biorremediação vem se destacando como uma alternativa viável e promissora para o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo (ANDRADE, 2010). Porém, normalmente solos com esse tipo de contaminação apresentam altos teores de metais pesados, que podem ser tóxicos para os micro-organismos, sendo necessário um pré-tratamento para a remoção desses compostos.

Nesse contexto a técnica de lavagem de solo tem sido considerada uma metodologia promissora e inovadora. Agentes quelantes ou surfactantes podem ser incluídos no processo de lavagem com o intuito de auxiliar na solubilização de contaminantes.

Mediante ao exposto, esse estudo propõe a associação das técnicas de lavagem de solo e biorremediação visando à remoção de metais pesados, e hidrocarbonetos derivados de petróleo de um solo contaminado.

2. Objetivo

Essa dissertação pretende avaliar a eficácia da associação de duas técnicas de tratamento para remediar um solo contaminado com metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo.

A primeira técnica é a pré-lavagem do solo, com o emprego de agentes sequestrantes, com o objetivo de remover os metais pesados presentes no solo, especialmente cobre, níquel e zinco. Nessa etapa serão avaliados: o tipo de agente (ácido cítrico, EDTA, tween 80), a sua concentração e o tempo de lavagem.

A segunda técnica é a biorremediação, que será aplicada com o objetivo de reduzir a concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) presentes no solo.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Contaminação dos Solos:

O solo não tão somente define-se como um componente, como também é a base dos ecossistemas, cujas funções mais relevantes para a sociedade e para o ambiente incluem (ALLOWAY e AYRES, 1997): controlar os ciclos biogeoquímicos dos elementos e da energia nos diferentes compartimentos do ambiente; suportar plantas, animais e o homem; atuar como portador de aquíferos subterrâneos e de depósitos minerais; e atuar como deposito genético, na medida em que mantém a biodiversidade.

O solo é um sistema complexo composto por constituintes orgânicos e minerais, habitado por diversos micro-organismos que catalisam várias reações importantes. A matéria orgânica do solo inclui plantas em decomposição e compostos húmicos que foram sintetizados pela ação de micro-organismos sobre os resíduos vegetais. Os constituintes minerais incluem partículas de rocha em decomposição, argilominerais e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio. As substâncias minerais e húmicas estão intimamente ligadas, formando um complexo de adsorção coloidal essencial ao crescimento das plantas, com materiais húmicos favorecendo a retenção de umidade. Sem o solo e a fauna microbiana que o habita, as plantas não crescem e não há reciclagem de nutrientes (BRAGATO, 2006).

As trocas iônicas representam as principais interações entre o solo e as substâncias nele adicionadas e estão diretamente relacionadas com a fração argila e silte do solo. Os solos são em sua grande maioria eletronegativos, sendo capazes de adsorver as cargas opostas, os cátions, como o Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^{+} e os metais pesados como Cd^{2+}, Hg^{+}, Pb^{2+} (TEDESCO et al., 1992 *apud* PICARELLI, 2003), dentre outros.

Muitas vezes, o solo é usado para dispor resíduos. Entretanto, a sua capacidade de depuração e tamponamento é limitada, podendo ocorrer alteração da sua qualidade em virtude do efeito acumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, da aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, da disposição de resíduos sólidos urbanos, industriais e radioativos. Nesse sentido, a manutenção da qualidade do solo frente as atividades de uso e ocupação, torna-se um desafio das geociências, a qual deve estabelecer estratégias de gerenciamento de forma que as funções do solo sejam atendidas (PICARELLI, 2003).

De acordo com a definição da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), contaminação é a introdução no meio ambiente de organismos patogênicos,

substâncias tóxicas ou outros elementos, em concentrações que possam afetar a saúde humana; sendo considerada um tipo de poluição (CETESB, 2001). Essa definição implica que a contaminação é introduzida por ação antropogênica no meio ambiente.

A presença de contaminantes no solo se deve, principalmente, a presença de uma fonte contaminante e/ou à ação de água percolante, que é o mais importante agente transportador de substâncias no solo.

Observa-se então, que a mobilidade de contaminantes no solo pode ser influenciada por alterações nas seguintes variáveis: solo, contaminante e meio ambiente. As principais alterações, de acordo com Elbachá (1989 *apud* BRAGATO, 2006) são:

- Variáveis do solo:

Tipo de solo, mineralogia, distribuição granulométrica, estrutura do solo, minerais acessórios, capacidade de troca catiônica, tipo de cátions adsorvidos, tipo e teor de matéria orgânica presente;

- Variáveis do contaminante:

Concentração e outras substâncias presentes, densidade, viscosidade, pH, polaridade, demanda bioquímica e química de oxigênio;

- Variáveis do meio ambiente:

Condições hidrogeológicas, condições aeróbicas, temperatura, micro-organismos presentes, potencial de oxiredução.

Uma das graves consequências da contaminação do solo é a poluição das águas subterrâneas e, de forma associada, das águas dos rios e mares. O solo atua como um filtro natural para as camadas inferiores, imobilizando grande parte dos poluentes. No entanto, sua capacidade é limitada e assim, a migração da poluição através das águas subterrâneas pode ocorrer. (CETESB, 2001)

Por esse motivo, mudanças na qualidade do solo poderão ocasionar efeitos também nas águas subterrâneas, as quais, em função de sua trajetória tendem a transferir a contaminação para áreas mais distantes.

3.2. Contaminação por Hidrocarbonetos

A contaminação de solos e águas subterrâneas por hidrocarbonetos já é reconhecida como um problema ambiental há muito tempo, principalmente em países industrializados e em desenvolvimento. Os hidrocarbonetos têm as mais diversas origens, desde derivados de petróleo até minas de carvão (SOUZA, PERES E MORAES, 2011).

Foram identificadas dezenas de milhares de áreas contaminadas de solo no Brasil, Estados Unidos, Canadá, Alemanha, Holanda, França, Rússia e outros países, que estão em ou necessitam de tratamento. No estado de São Paulo, até novembro de 2008, a CETESB havia identificado 2.514 áreas contaminadas, com cerca de 85% destas contendo hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos, BTEX), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), hidrocarbonetos clorados e metais pesados (CETESB, 2008). Portanto, entre os tipos mais comuns de contaminação de solos e águas subterrâneas estão os que proveem de vazamentos de petróleo e seus derivados durante sua extração, transporte ou estocagem.

O uso indiscriminado, descarte impróprio, derramamentos acidentais e vazamentos de hidrocarbonetos como os hidrocarbonetos de petróleo, solventes orgânicos e hidrocarbonetos aromáticos (PHA's) têm gerado fontes persistentes de contaminação de solo e águas subterrâneas, o que se torna um grande problema ambiental devido ao seu efeito adverso na saúde humana. A contaminação subterrânea por compostos orgânicos é um processo complexo e de difícil tratamento por muitos motivos como a tendência de adsorção dos contaminantes na matriz do solo, a baixa solubilidade em água, a baixa taxa de transferência de massa na biodegradação, entre outras. Como muitos compostos orgânicos têm baixa solubilidade em água, eles podem se espalhar pelo solo durante um longo período de tempo, se tornando uma fonte contínua de contaminação (PARIA, 2008).

Os hidrocarbonetos são classificados como contaminantes de fase líquida não aquosa (NAPL, sigla em inglês) e podem ser subdivididos em leves (LNAPL) ou densos (DNAPL) (HASAN, 1996 *apud* PICARELLI, 2003). Benzeno, tolueno e xilenos e outros hidrocarbonetos derivados de petróleo formam LNAPLs. Percloroetileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono e outros hidrocarbonetos clorados alifáticos, extensivamente utilizados nas indústrias eletrônica, química e metal-mecânica, formam DNAPLs.

Quando ocorre um grande vazamento de NAPLs no solo, elas migram através do solo como uma fase separada, sob a influência da gravidade, deixando gotas residuais na zona não-saturada. Depois de chegar ao lençol freático, as LNAPLs formam lentes que flutuam sobre a

fase aquosa, enquanto as DNAPLs se depositam sobre os estratos impermeáveis do subsolo (Figura 3.1). No subsolo, as LNAPLs apresentaram maior tendência de migração horizontal, concomitante ao movimento da água subterrânea, enquanto as DNAPLs apresentaram uma tendência mais acentuada de migração no sentido vertical. Ao mesmo tempo, os constituintes das NAPLs podem vir a sofrer partição, ou mover-se de fase a outra, dependendo da pressão de vapor da substância e sua solubilidade em água e das condições ambientais (SOUZA, PERES E MORAES, 2011).

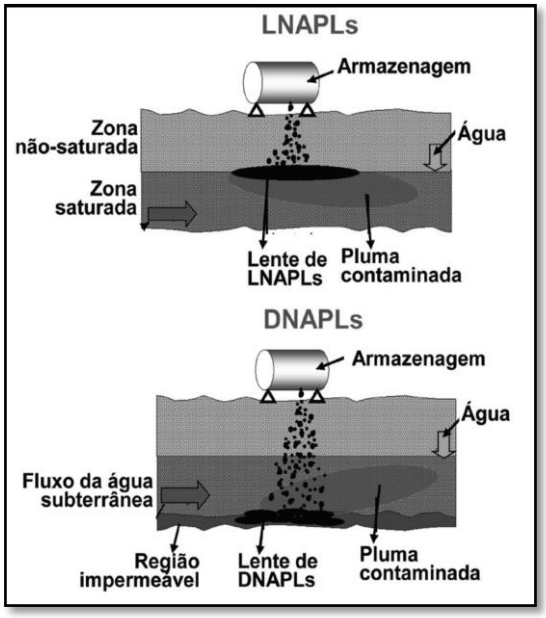

Figura 3.1: Esquema representando a contaminação do subsolo e de aquíferos causada por vazamentos de (a) LNAPLs e (b) DNAPLs.
Fonte: SOUZA, PERES E MORAES, 2011.

Os frequentes derramamentos de petróleo e seus derivados registrados em solos brasileiros vêm motivando o desenvolvimento de novas técnicas que visam, principalmente, a descontaminação dessas matrizes. Diante disso, diversas técnicas, físicas, químicas e biológicas, vêm sendo desenvolvidas para a remoção ou a degradação *in-situ* ou *ex-situ* de petróleo derramado e para a redução de seus efeitos sobre o ecossistema, especialmente os tóxicos (ANDRADE, 2010).

3.3. Contaminação por Metais Pesados

Os metais pesados são constituintes naturais da crosta terrestre e estão presentes em várias concentrações em todos os ecossistemas. Tanto os processos quanto as fontes naturais e antropogênicas lançam metais pesados no ar, na água e no solo.

Grossi (1993; in Venezuela, 2001 *apud* OLIVEIRA, 2007) classifica os metais em relação a toxicidade em três grupos distintos: no primeiro grupo estão os considerados pouco tóxicos, que na maioria são tidos como micronutrientes, mas em concentrações elevadas, são tóxicos, são eles o alumínio, cobalto, cobre, manganês, molibdênio, selênio, vanádio, zinco e estanho; o segundo grupo é formado por metais que apresentam probabilidade de riscos de câncer, que são o arsênio, berílio, cromo e níquel e no terceiro grupo estão os metais que apresentam um caráter tóxico significativo e não se enquadram nos grupos anteriores e são o chumbo, cádmio, mercúrio e tálio.

O mecanismo de toxicidade mais relevante é certamente a inativação de enzimas. Todo metal de transição divalente reage prontamente com o grupo amino e com o grupo das sulfidrilas das proteínas. Alguns deles podem competir com elementos essenciais e substituí-los no metabolismo enzimático, como o zinco por exemplo. Alguns metais podem também danificar células, por agirem como anti-metabólicos ou por formarem precipitados ou quelatos com agentes metabólicos essenciais (FORSTNER, 1989).

Uma vez que esses metais não podem ser degradados ou destruídos, eles permanecem no ambiente como contaminantes estáveis e persistentes. Dessa forma, eles tendem a se acumular em solos, ambientes aquáticos e sedimentos. A maioria dos metais pode sofrer enriquecimento por bioacumulação na cadeia alimentar, desde as plantas aquáticas e invertebrados, até os peixes e os mamíferos e, via de regra, quanto maior o nível trófico do organismo, maior a concentração do metal (AZEVEDO at al., 2003). A toxicidade de muitos metais pesados dependerá em grande medida da forma química do elemento, que é a especiação, e as diferentes formas químicas dos metais pesados apresentam diferentes comportamentos em termos de interações químicas, mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade. A especiação tem um papel muito importante na solubilidade e potencial biodisponibilidade dos metais no solo, e em consequência disso, as formas quase totalmente insolúveis passam através de organismos sem causarem grandes danos, enquanto as formas solúveis podem passar através das membranas biológicas protetoras dos órgãos sendo prejudiciais (DOMEN, 2008).

Porém, os metais acumulados no solo são exauridos lentamente e são mais persistentes no meio do que outros elementos da biosfera. Assim metais descartados no solo podem: (i) ficar inertes e adsorvidos, não representando risco para a população; (ii) ser assimilados por plantas, quando podem vir a ser ingeridos com os alimentos; ou (iii) ser lixiviados, atingindo lençóis freáticos e mananciais (BRAGATO, 2006).

O destino de um metal no solo depende de fatores do solo (umidade, tipo de argilomineral, capacidade de troca de cátions (CTC), pH, permeabilidade, entre outros) e também das características intrínsecas do poluente. O tipo de solo influencia na capacidade de absorção, dessa forma, solos básicos, com altos teores de matéria orgânica têm uma capacidade de reter, sem demonstrar fitotoxicidade às plantas, maiores concentrações que solos ácidos, normalmente pobres em matéria orgânica e com baixa CTC (KABATA-PENDIAS et al., 1986).

Quanto à complexação dos metais, pode se formar um complexo metálico chamado quelato. Esse complexo é uma interação de caráter covalente e, portanto, mais estável. A capacidade de formação de quelatos influencia na fertilidade dos solos e na redução da atividade dos elementos tóxicos, atenuando sua capacidade de produzir efeitos de fitotoxicidez e contaminação das águas (MEURER, 2000). O pH do solo pode afetar significativamente a mobilidade de vários íons metálicos, pois dependendo de sua variação eles podem formar óxidos, hidróxidos, carbonatos ou sulfetos insolúveis.

É necessário que se aplique as medidas cabíveis para remediar a poluição dos solos. A escolha da metodologia de remediação depende das características do solo, como a capacidade de troca catiônica ou se o solo é argiloso ou arenoso, e das características do poluente, como solubilidade, biodegrabilidade ou volatilidade, por exemplo. Devido à demanda por técnicas de tratamento de solo, o desenvolvimento de novas tecnologias eficientes e de baixo custo vem se tornando uma das atividades de pesquisa chave na ciência ambiental (DOMEN, 2008).

3.4. Legislação Ambiental:

A legislação ambiental reúne um considerável número de leis, decretos, resoluções e normas que definem, de modo mais específico, os mecanismos e procedimentos para a proteção, preservação e uso do meio ambiente. Toda essa legislação se estende aos níveis de competência da União, Estados, Municípios e Distrito Federal (BUCCI, 1992).

Em termos mundiais, a legislação ambiental está principalmente nos Estados Unidos, sob a competência da Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA), e na União Europeia, através da Comissão das Comunidades Européias e da Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea, a qual é utilizada por alguns órgãos ambientais brasileiros (JACQUES, 2007).

A tendência mundial sugere a adoção de listas orientadoras com valores de referência de qualidade, alerta e intervenção, como uma primeira etapa nas ações de monitoramento e diagnóstico de áreas suspeitas de contaminação.

Valores orientadores para solo

De acordo com a CETESB, os valores orientadores para solo e água subterrânea são concentrações de substâncias químicas derivadas por meio de critérios numéricos e dados existentes na literatura científica internacional, para subsidiar ações de prevenção e controle da poluição, visando à proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas e o gerenciamento de águas contaminadas.

A função desses valores é proporcionar uma orientação quantitativa no processo de avaliação de áreas contaminadas.

No Brasil, em 2009, foi publicada a resolução nº 420 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) que 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.

A resolução define os valores de referência de qualidade, de prevenção e de investigação:

- **Valor de Referência de Qualidade (VRQ):** é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;
- **Valor de Prevenção (VP):** é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3º.
- **Valor de Investigação (VI):** é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Os valores de prevenção foram estabelecidos com base em ensaios de fitotoxicidade ou em avaliação de risco ecológico. E os valores de investigação foram estabelecidos com base em avaliação de risco à saúde humana, em função de cenários de exposição padronizados para diferentes usos e ocupação do solo.

Tabela 3.1: Valores orientadores para solos.
Fonte: Resolução CONAMA n°420/2009.

Composto	Concentração em peso seco (mg/kg)				
	Valor de referência de qualidade	Valores de prevenção	Valores de investigação		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Cobre	E	60	200	400	600
Níquel	E	30	70	100	130
Zinco	E	300	450	1000	2000
HTP	-	-	-	-	-

E – A ser definido pelo Estado.

Nesta resolução foi determinado que os valores de referência de qualidade do solo para substâncias químicas naturalmente presentes sejam estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal até dezembro de 2014.

No Estado do Rio de Janeiro, até o mês de março de 2015, o Instituto Estadual do Ambiente (INEA) ainda não havia estabelecido os valores de referência de qualidade. Porém no Art. 7º da resolução CONEMA-RJ nº 44/12 fica determinado que:

Art. 7º – Serão considerados como Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas os Valores de Investigação (VI) listados no Anexo II da Resolução CONAMA nº 420/09.

Parágrafo único – Na ausência de Valores Orientadores para substâncias não incluídas no Anexo II da Resolução CONAMA nº 420/09, deverão ser aplicados os padrões de referência estabelecidos nas normas a seguir relacionadas e suas revisões, bem como outros que o INEA venha a adotar por critérios técnicos:

I - Portaria MS 2.914/2011 do Ministério da Saúde;

II - Resolução nº 396/2008 do CONAMA;

III - Valores Orientadores – CETESB 2005;

IV - Regional Screening Levels – USEPA 2009;

V - Dutch Reference Framework – DRF 2009 (Lista holandesa).

Legislação Estadual de São Paulo:

A legislação paulista foi a primeira no Brasil a estabelecer os valores orientadores para solo e águas subterrâneas, sendo depois absorvida pela resolução CONAMA nº 420/09. Na tabela abaixo podemos observar os valores orientadores estabelecidos pela CETESB atualizados em 2014.

Tabela 3.2: Valores orientadores para solos em São Paulo.
Fonte: http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/solo/valores-orientadores-nov-2014.pdf.

Composto	Concentração em peso seco (mg/kg)				
	Valor de referência de qualidade	Valores de prevenção	Valores de intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Cobre	35	60	760	2100	10000
Níquel	13	30	190	480	3800
Zinco	60	86	1900	7000	10000
HTP	-	-	-	-	-

Vale ressaltar que no Brasil não existe uma legislação específica para HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo). Porém no Rio de Janeiro existe a resolução do CONEMA nº 46/2013 que dispões sobre licenciamento ambiental e encerramento de postos revendedores de combustíveis líquidos que estabelece o valor de intervenção de solo para HTP em 1000 mg/kg.

Legislação holandesa:

A legislação holandesa - Dutch Reference Framework – DRF 2009 (Lista holandesa) - é de uma forma geral mais rigorosa e mais completa que a brasileira e, por isso, muitas vezes é usada como referência. A tabela 3.2 apresenta alguns valores orientadores holandeses. Para efeito comparativo entre as concentrações estabelecidas pelos órgãos de fiscalização ambiental, nesta tabela são mostrados somente os valores de referência, alerta e intervenção para solos, desconsiderando os teores de argila e de matéria orgânica. Esta medida foi adotada, pois, os demais órgãos ambientais não consideram porcentagens de matéria orgânica e de argila em solos para os cálculos das concentrações.

Tabela 3.3: Valores orientadores para solos segundo a legislação holandesa, considerando-se os teores de argila e de matéria orgânica de 0 %.
Fonte: CETESB GTZ, 2001.

Composto	**Concentração em peso seco (mg/kg)**		
	Valor de referência de qualidade	**Valores de prevenção**	**Valores de intervenção**
Cobre	15	47	79
Níquel	10	35	60
Zinco	60	154	257
HTP	10	505	1000

3.5. Remediação de Áreas Contaminadas:

Dada a complexidade do problema, não há um método universal de descontaminação do solo e a escolha de um método depende: da natureza do contaminante; do seu risco ambiental e se há interesse de recuperá-lo para reuso ou não; das características do solo; de fatores econômicos e legais e da disponibilidade de tempo (LIU et al., 2004).

O uso final pretendido para o solo também influi no método escolhido para a descontaminação. Assim pode-se “recuperar” ou “remediar” o solo. Na recuperação se pretende adequar o nível de tratamento do solo ao seu uso posterior, enquanto na remediação deve-se atingir valores abaixo dos limites detectáveis (CETESB, GTZ, 2001).

Como dito, a escolha da técnica de remediação é dependente de vários fatores, mas em todos os processos de tratamento existe uma correlação direta entre o tempo requerido para a remediação e custo total, como pode ser visto na figura 3.2, que mostra a faixa de valor do

custo para a descontaminação de um metro cúbico de solo, usando diferentes técnicas de remediação.

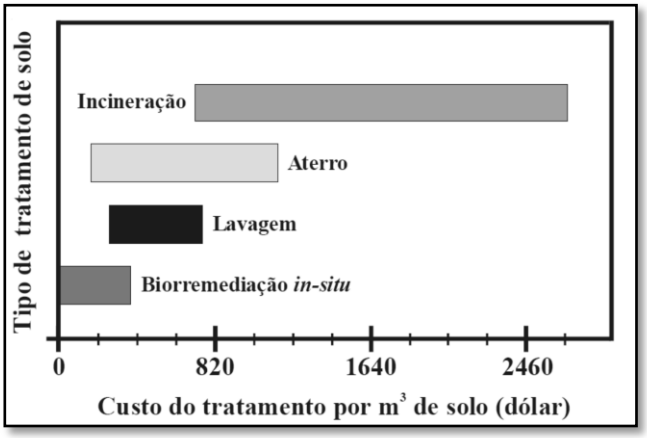

Figura 3.2: Custo do tratamento de solos.
Fonte: ANDRADE, 2010.

A necessidade de recuperação de áreas contaminadas acarretou no desenvolvimento de técnicas *in situ* e *ex situ* para a remediação de solos contaminados. Um exemplo de tratamento *in situ*, onde não há a remoção do solo, um fluido para descontaminação é injetado sob pressão em pontos no perímetro de área a ser descontaminada. Após algum tempo o fluido com o poluente é retirado por bombeamento na parte central da área, como mostra a figura 3.3. Esse método funciona bem para locais com características geológicas favoráveis, ou seja, locais que possuam solos arenosos e permeáveis, os quais permitem trabalhar com pressões baixas de injeção (KNOX, SABATINI, CANTER, 1993 *apud* BRAGATO, 2006).

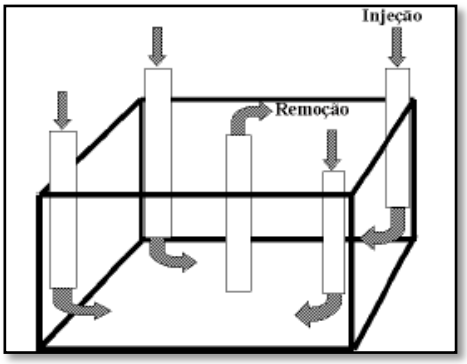

Figura 3.3: Esquema *in situ* para a descontaminação do solo.
Fonte: BRAGATO, 2006.

No método *ex situ*, o solo contaminado é removido, descontaminado e então redepositado. Esse tipo de tratamento pode ainda ser aplicado “on site”, quando o tratamento

é feito dentro da área de trabalho de onde foi retirado; ou “off site”, quando o solo é transportado até uma planta de tratamento (BRAGATO, 2006).

Cada aplicação tem vantagens e desvantagens: os métodos *in situ* requerem um bom controle das condições geológicas para impedir a migração de poluentes para outros locais. Já os métodos *ex situ*, são mais agressivos à paisagem, que deve ser restaurada após o tratamento (BRAGATO, 2006).

Os métodos de remediação ainda podem ser classificados em relação ao principal processo envolvido, e podem ser subdivididos em: físicos, químicos ou biológicos.

3.5.1. Principais Técnicas de Remediação

O objetivo desse tópico é introduzir as técnicas de remediação mais empregadas atualmente no tratamento de solos contaminados, que serão descritas brevemente a seguir (BRAGATO, 2006).

* Métodos de Contenção

Também são chamados de sistemas de controle passivo de contaminação, estes métodos se concentram em controlar as rotas hidrológicas de migração dos contaminantes. Devido às incertezas associadas com o projeto, os métodos de contenção normalmente são usados em conjunto com a remoção da fonte de poluição e outros controles do processo.

- Barreiras:

As barreiras são sistemas subterrâneos construídos no caminho de um fluxo de água contaminada ou de uma pluma de contaminante líquido para evitar a migração. Elas são usadas no tratamento de solos e da água subterrânea. Podem ser comuns (passivas e impermeáveis) ou permeáveis (reativas).

* Métodos de Imobilização

Estes métodos são baseados na fixação do contaminante no solo, resolvendo o problema da lixiviação dos poluentes para o lençol freático. São de baixo custo e apropriados para o tratamento de grandes volumes de solo contaminado, normalmente usados quando a remoção e destruição do poluente são impraticáveis, quer pelos custos, quer por limitação técnica.

Entretanto é importante ter em mente que os métodos de imobilização não eliminam o contaminante, apenas o deixam inerte, recuperando o uso do solo para fins específicos.

- Cobertura (‘Capping’):

O método de cobertura é semelhante ao aterro, porém é executado no entorno da área contaminada, e não pela remoção do material contaminado para o local do aterro. Esse método tem expectativa de integridade da contenção por cinco anos.

- Vitrificação *in situ*:

Nesse processo o solo contaminado é fundido no próprio local, formando uma fase vítrea não perigosa, através da passagem de uma corrente elétrica entre eletrodos fixados no solo e que o aquecem até 2000°C. Este processo garante a destruição do material orgânico e a contenção de metais e materiais radioativos. Ainda, reduz a toxicidade e o volume de material contaminado, gera um resíduo relativamente inócuo e pode ser aplicado em ambientes com alta umidade.

- Estabilização/ Solidificação:

A estabilização/solidificação é um método de tratamento que reduz o movimento dos contaminantes no meio ambiente e pode ser considerado um método mais permanente que os métodos de contenção. Tipicamente a aplicação é feita *in situ*, através da mistura mecânica ou da injeção de agentes estabilizantes/solidificantes na área contaminada.

* Métodos de Separação

Os métodos de separação são os que apresentam maior variedade, já que tendem a ser mais específicos. O objetivo principal é reduzir os volumes de solo a serem tratados em métodos posteriores e concentrar os poluentes de forma a tornar viável a aplicação e outros métodos de remediação.

- Lavagem:

A lavagem do solo pode ser aplicada *in situ* (soil flushing) ou *ex situ* (soil washing). Na lavagem *in situ* é feita a aspersão de uma solução de lixiviação (água, surfactantes ou cosolventes) no solo, e posterior recuperação do efluente, encaminhando-o para tratamento

e/ou disposição adequada. Já na lavagem *ex situ*, o processo é similar, porém é necessária uma etapa de separação.

- Extração do vapor do solo:

A extração do vapor do solo se aplica na remoção *in situ* de compostos orgânicos que se encontram na zona não saturada do solo. Nesta tecnologia, é feito vácuo em um poço posicionado na região contaminada e se extrai o ar através do solo para superfície. Em seguida o ar é forçado a passar por filtros, que retiram a umidade e os poluentes orgânicos.

- Dessorção térmica:

Este é um processo *ex situ* que se aplica predominantemente para solos contaminados por compostos orgânicos voláteis. Nesse processo o solo é aquecido na ausência de oxigênio, desta maneira o poluente é volatilizado sem que ocorra a combustão.

- Remediação eletrocinética:

Este processo prevê a aplicação de uma corrente elétrica de baixa intensidade através de eletrodos enterrados no solo, causando a eletro-osmose e a migração iônica.

* Métodos de Degradação

Estes métodos se baseiam no fato de que a maioria dos compostos orgânicos pode ser incinerada, oxidada quimicamente ou degradada por micro-organismos.

- Incineração:

Os compostos orgânicos perigosos devem ser degradados em atmosfera oxidante e em temperaturas entre 870-1200°C, para garantir a quebra das ligações químicas. Para o perfeito funcionamento é necessário que não existam contaminantes que possam ser volatilizados e passados para a atmosfera.

- Oxidação química:

Na oxidação química um agente oxidante (ozônio, peróxido de hidrogênio ou gás cloro) é adicionado aos compostos tóxicos, que agem como redutores. O agente oxidante transforma quimicamente os poluentes em produtos não tóxicos. A oxidação química de resíduos é uma

tecnologia bem estabelecida, que é capaz de destruir uma variedade de compostos orgânicos, tais como: organoclorados, mercaptanas e fenóis, e ainda inorgânicos como cianetos.

- Biorremediação:

Na biorremediação os meios contaminados são remediados pela ação de organismos vivos e o contaminante orgânico é biodegradado. Predominantemente se usam micro-organismos, bactérias e fungos, que são encontrados em solos, mas também podem ser usadas plantas (fitorremediação). Em princípio o que se faz é induzir o micro-organismo a usar o poluente em alguma etapa do seu processo metabólico natural.

3.5.2. Lavagem de Solo

Esse método fundamenta-se no princípio tecnológico da transferência de um contaminante no solo para um sequestrador na fase líquida. Como resultado do tratamento obtém-se, principalmente, o solo tratado e os contaminantes concentrados (MILLIOLI, 2009).

Ainda que pouco utilizada, a técnica de lavagem de solo vem tomando relevância nos últimos anos. Isso ocorre, pois permite a reutilização das áreas contaminadas, extinguindo ou diminuindo a fonte de contaminação, no lugar de somente estabilizar ou solidificar com a técnica de solidificação/estabilização, na qual o contaminante continua presente. Outras formas, assim como a incineração, podem causar contaminação em outro ambiente (MARÃO, 2006).

Existem duas formas de aplicação dessa técnica, no próprio local (*in situ*), quando não há a remoção do solo, ou quando o solo é removido e tratado em reatores (*ex situ*).

A lavagem do solo *in situ* ou "*soil flushing"* consiste na extração dos contaminantes do solo fazendo passar uma solução aquosa adequada através das camadas contaminadas, mediante um processo de injeção ou infiltração. Os contaminantes são arrastados até o lençol freático, procedendo-se, depois, ao bombeamento da água subterrânea e respectivo tratamento, como mostra a figura 3.4. A forma *in situ* não é muito aplicada, devido à introdução de mais um contaminante no ambiente, como também pela dificuldade de estabelecer condições operacionais seguras (MILLIOLI, 2009).

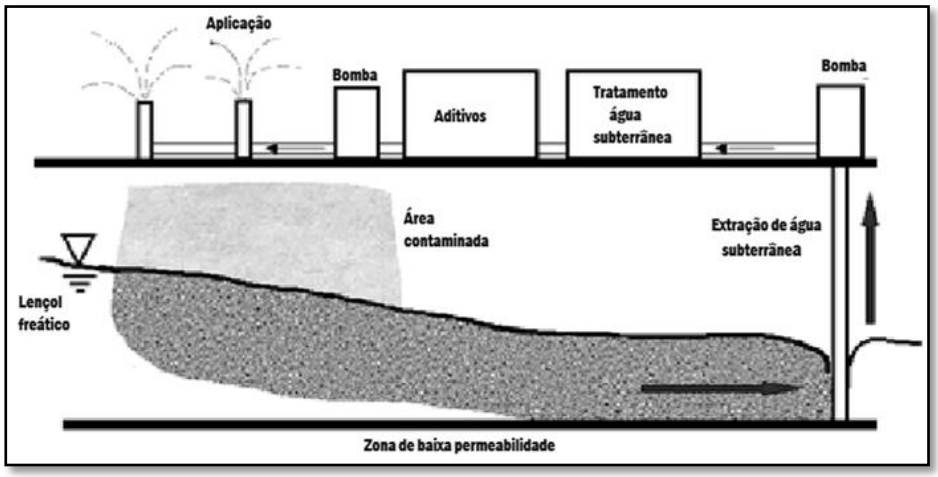

Figura 3.4: Processo típico de lavagem de solo *in situ*.
Fonte: http://savecologica.blogspot.com.br/2013/02/tecnologias-de-remediacao-de-solos-e.html. Adaptado

Na lavagem de solo *ex situ* ou "*soil washing*" o solo contaminado é removido, lavado com a utilização de aditivos e devolvido ao local original. A fração líquida contendo os contaminantes é separada do solo, resultando em uma fase sólida com baixa ou mesmo ausência de contaminação (figura 3.5).

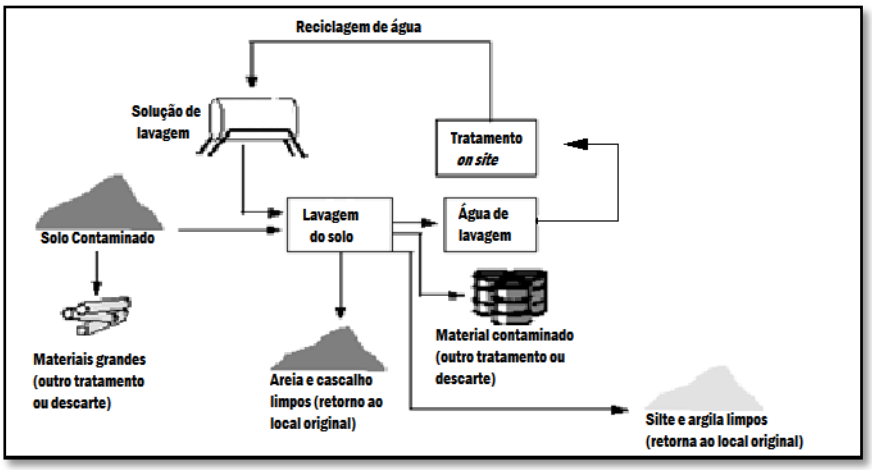

Figura 3.5: Processo típico de lavagem de solo.
Fonte: http://infohouse.p2ric.org/ref/07/06189/. Adaptado.

Em geral, são empregadas tecnologias de remediação que promovem a separação das partículas mais grosseiras do solo contaminado como forma de tratamento prévio a lavagem *ex situ*, com o intuito de concentrar as partículas de frações finas, as quais possuem ligações mais fortes com os contaminantes. Esse conceito é baseado na suposição de que a maioria dos contaminantes orgânicos e inorgânicos tende a se ligar, química e fisicamente, às partículas de argila e silte do solo (MARÃO, 2006). A concentração dos contaminantes nas menores

partículas do solo possibilita que um menor volume de material seja tratado, diminuindo o custo do processo.

Após a lavagem o solo pode retornar à área sob intervenção ou pode receber outra destinação. A água de lavagem pode ser tratada por processos físico-químicos tradicionais ou mais avançados, decisão que depende da viabilidade ou não de recuperação dos metais.

Os diferentes tipos de contaminantes do solo tornam difícil formular apenas uma solução de lavagem. Para esses casos, a lavagem sequencial, utilizando diferentes soluções de lavagem, pode ser utilizada.

O agente químico utilizado nesse tipo de lavagem deve possuir a capacidade de dessorver e mobilizar as espécies adsorvidas nas partículas de solo e, dentre as substâncias que possuem tais características, incluem-se os ácidos, quelantes e surfactantes. A escolha do agente a ser empregado depende tanto da disponibilidade e custo, quanto das características físico-químicas do solo e da presença de espécies químicas com as quais ele possa reagir e formar subprodutos indesejados (PETERS, 1999).

Dentre os fatores que afetam negativamente o desempenho e a aplicabilidade desta técnica estão (PETERS, 1999):

- **Fração de finos:** quanto maior sua quantidade, menor será a eficiência do processo, pois os contaminantes tendem a ficar fortemente adsorvidos e são difíceis de remover;
- **Presença de outros contaminantes:** a presença de contaminantes com propriedades distintas requer uma abordagem diferente do problema, pois pode haver a necessidade da utilização de surfactante e, ainda, requerer etapas adicionais no tratamento da água de lavagem e das emissões gasosas eventualmente produzidas.

A lavagem de solo pode ser usada como um processo único ou em combinação com outras técnicas de tratamento. Em alguns casos, esse processo consegue reduzir a concentração de contaminantes a um nível aceitável. Em outros casos, a lavagem de solo é mais bem sucedida quando combinada com outras tecnologias. A lavagem é um pré-

tratamento de baixo custo e capaz de reduzir a quantidade de material a ser processado em outra etapa, como por exemplo, a incineração ou imobilização (PETERS, 1999).

De maneira geral, estima-se que processos de lavagem do solo representam uma alternativa rápida e econômica para a remediação de solos contaminados, com baixo impacto ambiental. Essa última afirmação é especialmente válida para o uso de surfactantes ou agentes quelantes.

Surfactantes/Agentes quelantes

O termo surfactante (surface-active agent) representa uma molécula de cadeia longa que contem uma porção hidrofílica (cabeça) e uma hidrofóbica (cauda). Dependendo da natureza do grupo hidrofílico, o surfactante pode ser classificado em: aniônico, catiônico, anfifílico ou não-ionico.

Devido à presença desses grupos na mesma molécula, os surfactantes se acumulam na interface entre fases de diferentes graus de polaridade, como óleo/água, ocasionando redução das tensões superficiais e interfaciais do sistema.

Em meio aquoso, quando a concentração do surfactante excede um valor crítico, as moléculas que estavam em forma de monômeros passam a formar agregados com um grande número de moléculas chamados micelas (figura 3.6), e essa concentração crítica é chamada de concentração micelar crítica ou CMC (PARIA, 2008).

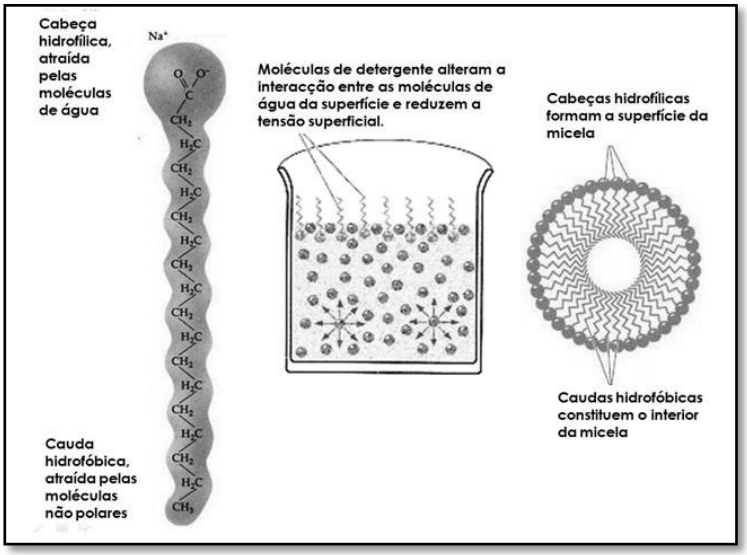

Figura 3.6: Formação de micela.
Fonte: http://umaquimicairresistivel.blogspot.com.br/2011_09_01_archive.html.

Como principais propriedades que caracterizam os surfactantes podem-se citar: aumento da adsorção de moléculas; formação de micelas; formação de macro e microemulsões; aumento da dispersão ou agregação de sólidos; ação espumante; aumento da solubilidade e molhabilidade ou detergência (SOUZA, PERES e NOVAES, 2010).

Além dos surfactantes sintéticos, também existem os biosurfactantes, que são surfactantes produzidos por micro-organismos, normalmente bactérias e leveduras, a partir de vários substratos que incluem: açúcares, óleos, alcanos e resíduos. Alguns tipos de biosurfactantes são os glicolipídios, lipopeptideos, fosfolipídios, entre outros. Os biosurfactantes mais estudados são ramnolipídios produzidos pela *Pseudomonas* aeruginosa (MULLIGAN, 2009).

Estes compostos têm sido usados para diversas aplicações ambientais incluindo aumento da recuperação de óleo, remoção de metais pesados de solos e remediação de solos contaminados por compostos orgânicos hidrofóbicos. Eles são usados porque aumentam a solubilidade de compostos orgânicos e inorgânicos durante a lavagem do solo. Suas propriedades desejáveis incluem o aumento da solubilidade, redução da tensão superficial e baixa concentração micelar crítica (CMC) (MULLIGAN, 2009).

Os agentes quelantes são moléculas responsáveis pela formação de um complexo com estrutura em forma de anel através da sua conjugação por ligações covalentes dativas com íons metálicos. O composto formado por todos esses constituintes é denominado quelato (FLORA e PACHAURI, 2010).

Os agentes quelantes possuem átomos que formam ligações covalentes com um íon metálico central, onde o número de ligações depende do tamanho do metal, da identidade do ligante e das interações eletrônicas. O número máximo de ligações que se pode estabelecer entre o íon central e os átomos doadores dos ligantes denomina-se número de coordenação do metal. Ligantes que estabelecem apenas uma ligação com o íon central designam-se de ligantes monodentados, os que se ligam por intermédio de dois átomos são chamados de bidentados e, se a ligação se dá por mais que dois átomos ao íon metálico denominam-se multidentados ou polidentados (figura 3.7). Quanto maior for o número de ligações do ligante com o íon metálico, maior é a estabilidade do complexo formado, pelo que a estabilidade de um complexo com um ligante bidentado ou multidentado é muito maior do que a estabilidade resultante da formação de um complexo monodentado (SÁ, 2013).

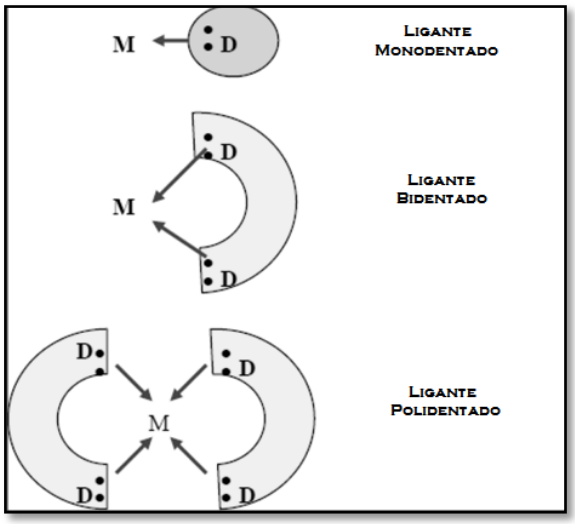

Figura 3.7: Formação do complexo metal/ligante com ligantes mono, bi e polidentado. M: metal; D: átomos dadores do agente complexante.
Fonte: Flora e Pachauri, 2010.

3.5.3. Biorremediação

A biorremediação envolve a utilização de micro-organismos, de ocorrência natural ou cultivada, para degradar contaminantes em águas subterrâneas e em solos. Geralmente os micro-organismos mais utilizados são as bactérias, fungos filamentosos e leveduras. Sua importância se dá em função de seus efeitos bioquímicos e por destruírem ou transformarem os contaminantes potencialmente perigosos em compostos menos danosos ao ser humano e ao meio ambiente (ANDRADE, 2010).

Os micro-organismos degradam os compostos orgânicos através de reações de oxi-redução que liberam energia. Nestas reações compostos complexos são transformados em outros mais simples, podendo chegar até gás carbônico e água.

No processo catabólico os poluentes orgânicos podem ser mineralizados, metabolizados ou cometabolizados. Na mineralização o poluente será biodegradado até água e gás carbônico, na metabolização o produto final é um derivado orgânico do poluente original e, finalmente, na cometabolização o poluente é metabolizado com o auxilio de outro composto orgânico (BRAGATO, 2006).

Vários micro-organismos atuam na degradação de hidrocarbonetos derivados de petróleo, destacando-se os seguintes: *Pseudomonas, Proteus e Bacillus* e o fungo *Penicillum*. Especialmente para benzeno, tolueno e xilenos (BTX), atuam as bactérias *Pseudomonas putida, Achromobacter, Bacillus, Phanerocheate e Arthrobacter* e os fungos *Penicillum e Fusarium* (NYER et al., 1996 *apud* BRAGATO, 2006).

Entre as vantagens da biorremediação estão:

- Pode ser aplicada a solos, efluentes e águas subterrâneas;
- Pode ser conduzida no local da contaminação;
- Pode ser utilizada para degradar diferentes poluentes isolados ou misturados;
- Pode eliminar o poluente de forma definitiva;
- Pode ser acoplada a outros métodos de tratamento físicos ou químicos;
- Baixo consumo de energia;
- Requer pouca infra-estrutura, dependendo da tecnologia aplicada;
- Baixo custo, dependendo da tecnologia aplicada.

Assim, a biorremediação pode ser aplicada mesmo em locais de difícil acesso ou com poucos recursos tecnológicos. São desvantagens: a longa duração do tratamento (tipicamente de um a dois anos) e a necessidade de se encontrar um micro-organismo (ou um consórcio) capaz de degradar o poluente. Além disso, alguns contaminantes como metais pesados ou compostos clorados podem ser tóxicos aos micro-organismos, impedindo a biorremediação (BOOPATHY, 2000).

Fatores que afetam a biorremediação:

O sucesso da biorremediação requer controle das condições ambientais necessárias para a atividade do micro-organismo. Dentre os fatores que afetam esse processo destaca-se: temperatura, pH, umidade, presença ou ausência de oxigênio, disponibilidade de outros nutrientes e composição e biodisponibilidade do hidrocarboneto.

Composição física e química do hidrocarboneto:

A susceptibilidade à biodegradação de hidrocarbonetos está diretamente ligada à sua estrutura e ao seu peso molecular. Hidrocarbonetos alifáticos são degradados e assimilados por uma grande variedade de micro-organismos, sendo os n-alcanos de tamanho de cadeia intermediário (C_{10}-C_{24}) degradados mais rapidamente. Já os alcanos de cadeia curta (menos de C_9) são tóxicos para muitos micro-organismos, mas como são voláteis, geralmente se

dispersam rapidamente na atmosfera. Enquanto que os alcanos de cadeia longa normalmente são resistentes à degradação (CHANDRA, 2013).

Aromáticos podem ser parcialmente oxidados, mas são metabolizados por apenas um número restrito de bactérias. Compostos aromáticos, especialmente os hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH's), são degradados lentamente, assim como compostos polares (organoclorados, por exemplo) que apresentam taxas de degradação baixíssimas. E compostos alicíclicos podem ser degradados por um processo conhecido como cometabolismo (CHANDRA, 2013).

De uma forma geral, as taxas de degradação de hidrocarbonetos podem ser classificadas de forma decrescente:

n-alcanos > alcanos ramificados > aromáticos leves > aromáticos de alto peso molecular > compostos polares.

Temperatura:

Entre os fatores físicos, a temperatura é um dos mais importantes, pois afeta diretamente a química dos poluentes e também a fisiologia e a diversidade da flora microbiana.

Em baixas temperaturas, a viscosidade do óleo aumenta e a volatilidade dos hidrocarbonetos tóxicos de baixo peso molecular diminui, atrasando a biodegradação. A temperatura também afeta a solubilidade dos hidrocarbonetos na água, que aumenta com a diminuição da temperatura (CHANDRA, 2013).

Embora a biodegradação de hidrocarbonetos possa ocorrer em uma ampla variedade de temperaturas, as taxas de degradação tendem a cair com à queda da temperatura (figura 3.8), acredita-se que isso ocorre principalmente devido a queda das taxas de atividade enzimática. As maiores taxas de degradação em solos geralmente ocorrem em temperaturas entre 25 e 35ºC (CHANDRA, 2013).

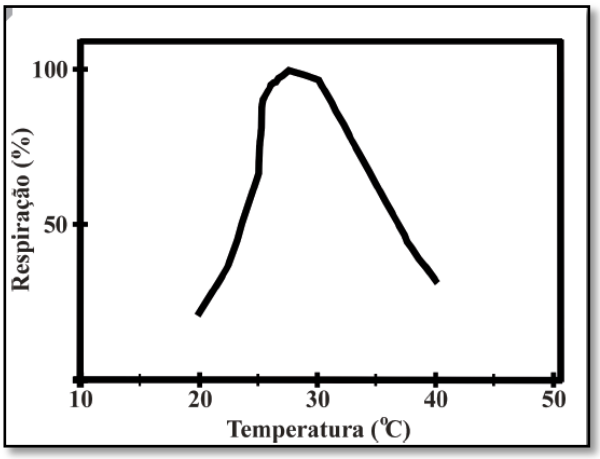

Figura 3.8: Variação da atividade microbiológica com a mudança da temperatura nos solos.
Fonte: Andrade, 2010.

Oxigênio:

A degradação de hidrocarbonetos pode ocorrer de forma aeróbia, onde o oxigênio é o aceptor final de elétrons, ou anaeróbia, que usa nitrato, ferro, bicarbonato, óxido nitroso ou sulfato como aceptor final de elétrons alternativo ao oxigênio molecular.

O oxigênio é tipicamente o fator limitante na biorremediação aeróbia. A degradação de hidrocarbonetos de petróleo ocorrer muito mais rapidamente em condições aeróbias em comparação com condições anaeróbias. Assim a adição de oxigênio pode aumentar significativamente a taxa de remediação.

A disponibilidade de oxigênio no solo depende de fatores como a taxa de consumo do gás, do tipo de solo, se o solo está encharcado e da presença de substratos utilizáveis, que podem levar ao esgotamento de oxigênio (CHANDRA, 2013).

Nutrientes:

Para a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo ser bem-sucedida, nutrientes são ingredientes de extrema importância, especialmente nitrogênio e fósforo. Alguns desses nutrientes podem se tornar fatores limitantes, e assim afetando a biorremediação. Para manter uma população microbiana adequada, pode ser necessária a adição de nutrientes em quantidade suficiente. Dependendo dos constituintes e micro-organismos envolvidos no processo, a proporção de carbono:nitrogênio:fósforo necessária para a biodegradação fica dentro da faixa de 100:10:1 a 100:1:0,5. Para evitar que seja aplicada uma quantidade muito

grande de nitrogênio e fósforo, é importante saber o quanto de carbono pode ser metabolizado baseado nas condições limitantes de oxigênio. Nitrogênio e fósforo devem ser adicionados baseados na quantidade de carbono que pode ser metabolizado em um determinado espaço de tempo, e não na quantidade total de carbono (CHANDRA, 2013).

Acidez ou alcalinidade (pH):

O pH também é um fator importante na biorremediação de hidrocarbonetos de petróleo. Em contraste com a maioria dos ambientes aquáticos, o pH do solo pode variar muito, desde 2,5 em minas até 11 em desertos alcalinos. A maioria das bactérias heterotróficas e fungos preferem um valor de pH próximo do neutro, sendo que os fungos são mais tolerantes a condições ácidas. De forma geral, valores de pH extremos têm um impacto negativo na capacidade da população microbiana de degradar hidrocarbonetos (figura 3.9) (CHANDRA, 2013).

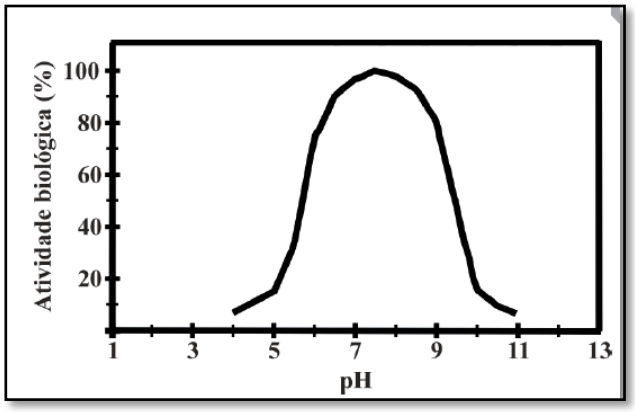

Figura 3.9: Variação da atividade microbiológica com a mudança do pH nos solos.
Fonte: Andrade, 2010.

Biodisponibilidade:

Biodisponibilidade é a quantidade de substância que está física e quimicamente acessível ao micro-organismo, ou seja, a quantidade do substrato que está disponível para o consumo.

A biodisponibilidade de hidrocarbonetos é uma função de diversos fatores, entre eles: concentração, estado físico, hidrofobicidade, sorção nas partículas do solo, volatilização e solubilidade. Ao entrar no ambiente do solo, o poluente rapidamente se liga aos minerais e a matéria orgânica (fase sólida) por uma combinação de processos físicos e químicos. Sorção,

complexação e precipitação constituem as interações solo-poluente. A habilidade do solo de liberar (dessorver) poluente influencia na efetividade da biorremediação (MEGHARAJ, 2011). Uma forma de aumentar a biodisponibilidade de hidrocarbonetos é a adição de surfactantes no solo, por outro lado, esse aditivo também pode ter um efeito inibitório caso seja tóxico ao micro-organismo.

Umidade:

Os micro-organismos vivem nas águas intersticiais nos poros do solo e então, uma quantidade baixa de água significa que um número menor de micro-organismos está presente e, em consequência, a biodegradação é mais lenta. Em sistemas terrestres a biodegradação de hidrocarbonetos pode ser limitada pela disponibilidade de água para o crescimento e metabolismo microbiano.

Tipos de Biorremediação:

As tecnologias de biorremediação podem ser classificadas de uma forma ampla em *in situ* ou *ex situ*. As tecnologias *ex situ* são aquelas em que o solo contaminado é removido para ser tratado em outro local, já nas tecnologias de tratamento *in situ* não acontece a remoção (IWAMOTO, 2001). A biorremediação *in situ* oferece várias vantagens em relação à *ex situ*, como a diminuição da perturbação do sitio, diminuição de custos com transporte e é melhor aplicada em área extensas, e, por isso, é a mais empregada no mundo. Mas a remoção pode ser necessária quando há possibilidade de os poluentes contaminarem pessoas e o ambiente próximo do solo a ser biorremediado, ou quando a presença de altas concentrações de contaminantes demanda a utilização de técnologias como compostagem, uso de biorreatores, etc (JACQUES, 2007).

Biorremediação *in situ*:

- Atenuação natural monitorada:

Nessa técnica o contaminante permanece no local e apenas se faz o monitoramento do processo de descontaminação natural. Em condições favoráveis a biodegradação ocorre sem a

intervenção humana para reduzir a massa, toxicidade, mobilidade, volume ou concentração desses contaminantes no solo ou aquífero. Essa tecnologia normalmente demanda um tempo maior para atingir os valores estabelecidos pela lei ambiental. Quando não há risco que justifique a adoção de um tratamento para acelerar a remediação da área, o melhor a fazer é deixar a natureza se autodepurar. A biodegradação natural pode ser indicada para compostos orgânicos voláteis, semivoláteis e combustíveis à base de hidrocarbonetos. A principal desvantagem desse tratamento é a necessidade de monitorar o local contaminado por um longo período de tempo e, além disso, pode haver a migração dos contaminantes no solo antes da degradação causando, por exemplo, erosão, volatilização e lixiviação podendo, inclusive, atingir um lençol freático e espalhar ainda mais a contaminação (BAPTISTA, 2007).

O processo de atenuação natural está diretamente relacionado a cinco mecanismos: (i) biodegradação; (ii) transformação química – hidrólise e desalogenação; (iii) estabilização dos contaminantes em, por exemplo, argila e materiais húmicos que dificultam e impedem a migração do contaminante; (iv) volatilização, embora seja um componente de menor intensidade no processo de atenuação natural, a volatilização permite a transferência de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera e; (v) dispersão (MILLIOLI, 2009).

- Bioestimulação:

A bioestimulação é uma opção de biorremediação em que se busca, especialmente, instigar o crescimento da população microbiana nativa. Isso ocorre, fundamentalmente, pelo condicionamento do habitat natural desses micro-organismos com a adição de nutrientes orgânicos e inorgânicos ou, até mesmo, oxigênio (bioventilação). A adição de nutrientes e a otimização das condições ambientais permitem aumentar a taxa de crescimento e as atividades metabólicas de micro-organismos, com o consequente aumento da velocidade e da porcentagem de biodegradação. (ANDRADE, 2010).

- Bioenriquecimento:

Resumidamente, o bioenriquecimento é caracterizado pela inoculação de culturas bacterianas que são capazes de degradar o contaminante em questão, aumentando a capacidade de biodegradação do solo. A utilização do bioenriquecimento em solos, basicamente, é justificada pela necessidade (i) de uma biodegradação rápida do composto poluente (ii) da redução do período de adaptação que normalmente antecede o processo de degradação pelos micro-organismos endógenos (ANDRADE, 2010).Essa técnica é

considerada bem efetiva em caso de compostos recalcitrantes. Entretanto, é necessário ter precaução ao aplicar o bioenriquecimento por causa de seus efeitos desconhecidos no ecossistema. Como grandes quantidades de bactérias degradadoras são adicionadas aos sítios contaminados, o efeito dessas bactérias em humanos e no meio ambiente deve ser esclarecido antecipadamente, e também deve ser confirmado que as bactérias inoculadas devem extinguir-se depois da remediação para não afetar a comunidade microbiana endógena por um período muito longo (IWAMOTO, 2001).

- Fitorremediação:

A fitorremediação envolve o emprego de plantas que são utilizadas como agentes despoluidores de solo. De forma geral, as plantas conseguem promover a dissipação de contaminantes por imobilização, remoção e estimulação da degradação microbiana. Alguns poluentes são transportados através das membranas e são liberados pelas folhas via transpiração (fitovolatilização) ou são acumulados nos tecidos vegetais (fitoextração), ou ainda, degradados por processos enzimáticos. Alguns compostos não voláteis são sequestrados e se tornam menos biodisponíveis (fitoestabilização) (MEGHARAJ, 2010). Sua utilização tem sido avaliada, principalmente em solos contaminados com metais pesados.

Biorremediação *ex situ*:

- *Landfarming:*

Essa é uma técnica de biorremediação muito utilizada para o tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos. No *landfarming* os resíduos são dispostos em células de tratamento de grandes dimensões e misturados à camada superficial do solo, na qual se encontra uma maior atividade microbiana. O solo sofre frequente revolvimento e aragem com objetivo de suprir o oxigênio necessário à atividade microbiana. Da mesma forma, para a manutenção da atividade microbiana, o pH, a umidade e as concentrações de nutrientes são corrigidos periodicamente (RIZZO, 2008).

- Biopilhas:

A tecnologia de Biopilhas envolve a construção de células ou pilhas de solo contaminado de forma a estimular a atividade microbiana aeróbica dentro da pilha através de uma aeração muito eficiente. A atividade microbiana pode ser aumentada pela adição de água e nutrientes

como nitrogênio e fósforo. Os microrganismos degradam os hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas de solo, reduzindo, assim, suas concentrações. Tipicamente, as Biopilhas são construídas sobre uma base impermeável para reduzir o potencial de migração dos lixiviados para o ambiente subsuperficial. Uma malha de dutos perfurados instalados na base da pilha e conectados a um compressor garante a perfeita aeração do conjunto. Em alguns casos, constrói-se um sistema de coleta do lixiviado, principalmente, quando se utiliza um sistema de ajuste de umidade. As pilhas são, geralmente, recobertas por plástico para evitar a liberação de contaminantes para a atmosfera, bem como para protegê-las das intempéries. A biopilha necessita de espaço suficiente para o tratamento do solo contaminado e, além disso, ao escavar o solo, compostos orgânicos voláteis (VOCs) podem ser liberados para o ambiente (PALA, 2002).

- Biorreatores:

Essa técnica envolve o tratamento controlado do solo escavado em um reator biológico. Existe uma infinidade de tipos e configuração dos biorreatores, mas de uma forma geral, o solo contaminado é misturado com água formando uma suspensão que é aerada e agitada mecanicamente. A formação dessa suspensão no interior do reator possibilita o aumento da disponibilidade dos contaminantes aos micro-organismos degradadores e a eliminação da heterogeneidade da distribuição dos contaminantes no solo, duas grandes limitações da biorremediação *in situ*. Além disso, no interior do biorreator, as condições ambientais de pH, concentração de nutrientes, a aeração e a temperatura são otimizadas para o máximo crescimento microbiano, sendo possível também a inoculação de micro-organismos comprovadamente degradadores dos contaminantes (JACQUES, 2007).

Geralmente, as taxas de biodegradação nesta técnica são muito altas, o que resulta numa diminuição considerável no tempo de tratamento. Porém o fator que normalmente limita o uso dessa técnica é o elevado custo da remediação do solo, em vista da alta tecnologia utilizada nos biorreatores. Assim, o uso dessa técnica restringe-se aos casos em que o solo está contaminado com altas concentrações do poluente e há necessidade de realizar a remediação em um curto espaço de tempo (JACQUES, 2007).

4. Materiais e Métodos

4.1. O Solo:

Para o desenvolvimento do trabalho foi usado um solo contaminado com hidrocarbonetos derivados de petróleo e metais pesados, doado pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), unidade de pesquisa do Ministério da Ciência, Tecnologia e inovação (MCTI). Este solo já havia sido previamente caracterizado pelo CETEM, cujos resultados da análise podem ser vistos na tabela abaixo.

Tabela 4.1: Principais características do solo.

Característica	Valor
Areia/Silte/Argila	25,74 / 58,78 / 15,48%
Teor de Umidade (base seca)	15,78%
Carga Orgânica Total	18,1%
Nitrogênio Total	2,55 g/kg
Fósforo Total	4,68 g/kg
Densidade Bulk	1,0568 g/cm³
Densidade de Partícula	1,8131 g/cm³
Porosidade	41,7117%
pH	6,23
Teor de Óleo	5% = 50000 mg/kg
Cobre	246,8 mg/kg
Níquel	91,9 mg/kg
Zinco	1587,7 mg/kg

Comparando as concentrações de metais pesados na tabela com os valores de orientação estabelecidos pela CONAMA na resolução n°420/2009 vemos que a concentrações de cobre e níquel e zinco estão abaixo dos valores de intervenção industrial (600, 130, e 2000 mg/kg respectivamente), porém estão bem acima dos valores de prevenção (60, 30 e 300 mg/kg respectivamente). Isso indica que a remoção desses metais, apesar de não ser obrigatória, seria recomendada principalmente visando à remoção de hidrocarbonetos de petróleo por biorremediação, já que a concentração de HTP está 50 vezes maior do que o valor de intervenção indicado pela lista holandesa que é de 1000 mg/kg (tabela 3.2).

Metodologia de preparo do solo:

(Homogeneização e quarteamento)

Esse procedimento foi realizado para possibilitar a utilização de amostras homogêneas de solo nas próximas etapas.

a. Despejar o solo em uma vasilha e misturar com o auxilio de uma espátula;
b. Despejar o solo em uma superfície limpa formando uma pilha longitudinal;
c. Dividir o solo em duas partes iguais;
d. Colocar a primeira metade em uma vasilha e misturar;
e. Despejar em uma superfície limpa formando uma pilha longitudinal;
f. Dividir a pilha em três partes iguais e armazenar separadamente;
g. Repetir para a segunda metade da pilha.

4.2. Lavagem do solo:

Agentes químicos:

Para realização do experimento proposto foram selecionados diferentes aditivos disponíveis no mercado: ácido cítrico (ácido orgânico natural - sequestrante), comercializado pela empresa Merck S.A.; EDTA – ácido etilenodiaminotetracético – (ácido sintético - quelante), produzido pela empresa Quimibrás Indústrias Químicas S.A.; e o tween 80 (surfactante químico), fabricado pela Vetec Química Fina Ltda.

Para cada aditivo foram definidas ainda, com base na revisão bibliográfica (URUM *et al*, 2006; LAI *et al*, 2009; YUAN *et al*, 2010; MULLIGAN, 2001; DI PALMA, 2007; JEAN, 2007; ZOU, 2009; TORRES, 2012), três concentrações distintas, conforme tabela 4.2.

Tabela 4.2: Concentrações dos agentes sequestrantes testadas.

Aditivo	Concentrações
Ácido Cítrico	0,05 / 0,125 / 0,20M
EDTA	0,05 / 0,125 / 0,20M
Tween 80	0,01 / 0,03 / 0,05M

Lavagem do solo:

Nos ensaios de lavagem do solo foram estudadas três variáveis: tipo de aditivo, sua concentração e tempo de lavagem.

Para a realização dos experimentos de aplicação da técnica de lavagem de solo foram utilizadas amostras de 17 g de solo contaminado. As amostras foram lavadas em frascos *Erlenmeyes* de 500 mL usando 170 mL de solução com os aditivos nas concentrações definidas previamente. A solução foi deixada em contato com a amostra de solo por períodos de 18, 24 ou 30 horas, sob agitação orbital de 150 rpm e temperatura de 30°C.

A quantidade de solo (17 g) empregado no experimento foi adotada em função do atendimento ao valor mínimo requerido pelo laboratório para realização dos ensaios laboratoriais e pela quantidade limitada de solo disponível.

Terminado o tempo de lavagem, a lama formada no processo de agitação orbital foi submetida à centrifugação por 10 minutos na velocidade de 4000 rpm usando a centrifuga Excelsa Baby II modelo 206-R. Após a centrifugação, o solo que ficou contido nos tubos foi lavado com água destilada para a remoção do excesso do agente e seco em estufa a 40ºC.

As amostras de solo foram enviadas ao laboratório de coordenação de análises minerais (COAM) do CETEM para a realização de ensaios analíticos para determinar a concentração dos metais cobre, níquel e zinco por absorção atômica com chama com C_2H_2 e ar modelo Agilent AAS 55B.

As amostras de solo também foram submetidas à análise de HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) pelo método de infravermelho utilizando o equipamento Infracal modelo HATR-T2, mas para fazer essa quantificação foi necessário fazer a extração do óleo previamente. Na extração foram adicionados 10 ml de n-hexano e 0,2 g de sulfato de sódio a 0,2 g de solo e essa solução foi deixada em ultrassom por 60 minutos e em seguida a solução foi mantida em repouso para que ocorresse a decantação. Então o sobrenadante foi usado para fazer a leitura de HTP no Infracal.

Os experimentos foram realizados de acordo com o planejamento experimental feito com o auxilio do programa *Statistica 7.0*. O tipo de planejamento feito foi o planejamento fatorial 2^2 com ponto central e com duplicata e foi feito um planejamento para cada agente sequestrante, como pode ser visto nas figuras abaixo.

Tabela 4.3: Planejamento fatorial 2^2 com ponto central e duplicata para o ácido cítrico.

Standard Run	Design: 2**(2-0) design (Ácido Cítrico)		
	Replicat	Conc(M)	Tempo (h)
1	1	0,050	18
2	1	0,200	18
3	1	0,050	30
4	1	0,200	30
5 (C)	1	0,125	24
6	2	0,050	18
7	2	0,200	18
8	2	0,050	30
9	2	0,200	30
10 (C)	2	0,125	24

Tabela 4.4: Planejamento fatorial 2^2 com ponto central e duplicata para o EDTA.

Standard Run	Design: 2**(2-0) design (EDTA)		
	Replicat	Conc(M)	Tempo (h)
1	1	0,050	18
2	1	0,200	18
3	1	0,050	30
4	1	0,200	30
5 (C)	1	0,125	24
6	2	0,050	18
7	2	0,200	18
8	2	0,050	30
9	2	0,200	30
10 (C)	2	0,125	24

Tabela 4.5: Planejamento fatorial 2^2 com ponto central e duplicata para o tween 80.

Standard Run	Design: 2**(2-0) design (Tween 80)		
	Replicat	Conc (M)	Tempo (h)
1	1	0,010	18
2	1	0,050	18
3	1	0,010	30
4	1	0,050	30
5 (C)	1	0,030	24
6	2	0,010	18
7	2	0,050	18
8	2	0,010	30
9	2	0,050	30
10 (C)	2	0,030	24

4.3. Biorremediação:

A segunda parte do trabalho consistiu em fazer biorremediação do solo contaminado após o processo de lavagem.

Após análise dos resultados da lavagem do solo, optou-se por fazer a biorremediação usando o solo lavado com ácido cítrico e EDTA na concentração de 0,125 M e no tempo de 24 horas. Além do solo lavado nessas condições, também foi avaliado o solo lavado com água destilada por 24 horas e o solo não lavado.

Na realização do experimento amostras de 150 g de solo lavado com ácido cítrico, EDTA, água destilada ou não lavado foram colocadas em bandejas que foram mantidas em estufa a 28ºC. Os sistemas foram aerados manualmente duas vezes por semana e a amostragem foi feita semanalmente. Os experimentos foram realizados em duplicata, fazendo um total de oito bandejas de plástico cobertas com dimensões de 25x14x5 cm. As figuras 4.2 e 4.3 mostram o sistema da biorremediação utilizado.

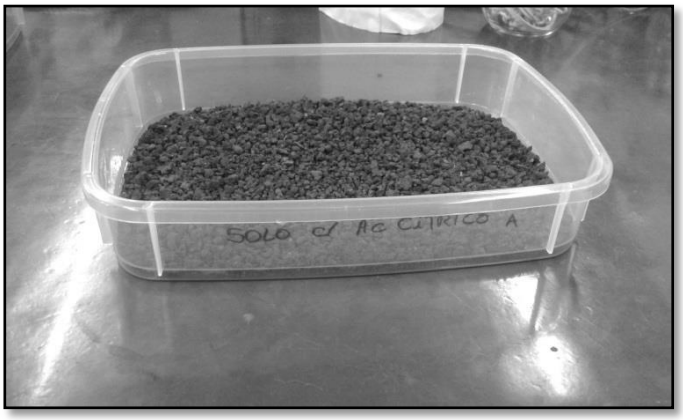

Figura 4.1: Bandeja com solo lavado com ácido cítrico.

Figura 4.2: Sistema de biorremediação.

Na amostragem foram retirados 17 g de cada bandeja com o objetivo de monitorar as concentrações de metais pesados (cobre, níquel e zinco) e de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). As análises foram feitas da mesma forma que na etapa de lavagem do solo. A cada amostragem também foi feito o monitoramento e correção da umidade, sempre mantendo em torno de 16%, que era o teor de umidade original do solo.

A biorremediação durou um total de 7 semanas.

5. Resultados e Discussão

5.1. Lavagem do solo:

Os experimentos iniciais de lavagem de solo foram conduzidos em diferentes concentrações dos três aditivos selecionados e com três tempos de lavagem distintos com o objetivo preliminar de avaliar quais condições seriam mais eficientes na remoção de metais e HTP. Para tal foi conduzido o planejamento experimental em que foram analisadas as seguintes variáveis de resposta: remoção dos metais cobre, níquel e zinco, e a remoção de hidrocarbonetos (HTP).

5.1.1. Metais pesados

Nas figuras abaixo estão dispostos os resultados das lavagens em temos de percentual de remoção de HTP, cobre, níquel e zinco.

Tabela 5.1: Valores de percentual de remoção de HTP, cobre, níquel e zinco para o ácido cítrico.

Standard Run	Design: 2**(2-0) design (Ác. Cítrico)						
	Replicat	Conc(M)	Tempo (h)	% Rem TPH	% Rem Cu	% Rem Ni	% Rem Zn
1	1	0,050	18	0	25,6046628	29,933899	75,107071
2	1	0,200	18	13,0620263	37,6823339	34,807832	97,623446
3	1	0,050	30	-0,94789695	29,4623451	35,175416	100,93215
4	1	0,200	30	14,8036299	38,8941849	35,915493	104,21565
5 (C)	1	0,125	24	16,4399484	37,6823339	35,895577	96,993618
6	2	0,050	18	9,79177548	26,8248394	29,91298	79,54503
7	2	0,200	18	17,9994723	38,0875203	35,895577	91,32516
8	2	0,050	30	5,3745757	32,3058008	35,152632	99,425816
9	2	0,200	30	7,54985122	42,9456625	38,09219	79,946255
10 (C)	2	0,125	24	2,08974795	39,3030794	38,071066	88,176016

Tabela 5.2: Valores de percentual de remoção de HTP, cobre, níquel e zinco para o EDTA.

Standard Run	Design: 2**(2-0) design (EDTA)						
	Replicat	Conc (M)	Tempo (h)	% Rem TPH	% Rem Cu	% Rem Ni	% Rem Zn
1	1	0,050	18	0	49,5828081	29,328821	75,112903
2	1	0,200	18	0,325133724	62,3562553	32,777375	92,182926
3	1	0,050	30	9,98099456	61,0059031	33,906235	103,03513
4	1	0,200	30	14,4438194	63,2325158	34,431382	97,103551
5 (C)	1	0,125	24	2,52055491	61,2120861	33,797783	89,075771
6	2	0,050	18	-9,66214382	54,1697363	29,309777	80,938712
7	2	0,200	18	2,95576112	65,9986286	32,213979	81,272125
8	2	0,050	30	10,6283582	64,4256646	34,3841	107,49411
9	2	0,200	30	19,0449542	72,3478142	36,583135	119,96737
10 (C)	2	0,125	24	4,30864087	68,0784213	36,086409	90,993671

Tabela 5.3: Valores de percentual de remoção de HTP, cobre, níquel e zinco para o tween 80.

Standard Run	Design: 2**(2-0) design (Tween 80)						
	Replicat	Conc(M)	Tempo (h)	% Rem HC	% Rem Cu	% Rem Ni	% Rem Zn
1	1	0,050	18	28,040053	2,72872073	1,5115901	16,696976
2	1	0,200	18	31,1193372	2,44224108	1,582562	13,810538
3	1	0,050	30	33,9013763	1,14472658	1,2080666	1,44059
4	1	0,200	30	35,642546	1,75618485	1,7554004	2,5184682
5 (C)	1	0,125	24	34,793914	1,60678534	8,5164015	2,0493249
6	2	0,050	18	26,5053847	2,43406512	1,5505307	4,4889608
7	2	0,200	18	20,9357526	2,27354583	1,886523	3,5340387
8	2	0,050	30	27,4298837	0,81716243	1,0975716	0,7918406
9	2	0,200	30	49,2206588	1,83888186	1,7563689	3,0958252
10 (C)	2	0,125	24	43,0001859	1,81523501	2,6580526	4,6813449

Nas tabelas acima, cada linha representa uma condição de lavagem diferente:

- Linhas 1 e 6 => menor concentração do aditivo e menor tempo de lavagem => condição 1;
- Linhas 2 e 7 => maior concentração e menor tempo => condição 4;
- Linhas 3 e 8 => menor concentração e maior tempo => condição 2;
- Linhas 4 e 9 => maior concentração e maior tempo => condição 5;
- Linhas 5 e 10 => ponto central, valores médios de concentração e tempo => condição 3.

Analisando esses dados conclui-se que o tween 80 teve o pior desempenho em relação a remoção de metais, enquanto que o EDTA e o ácido cítrico tiveram uma desempenho semelhante, exceto pela remoção de cobre em que o EDTA teve o melhor resultado.

Remoção de cobre pela lavagem com ácido cítrico:

Através do *software* Statistica 7.0, é possível obter o gráfico de Pareto, que representa de forma clara os efeitos que são estatisticamente importantes, ou seja, nele consegue-se determinar quais são os fatores relevantes para a variável de resposta, no caso o percentual de remoção de cobre.

Nas figuras abaixo estão colocados o diagrama de Pareto, o gráfico das médias e o gráfico de valores observados *versus* valores previstos correspondentes ao percentual de remoção de cobre quando o solo foi lavado com ácido cítrico.

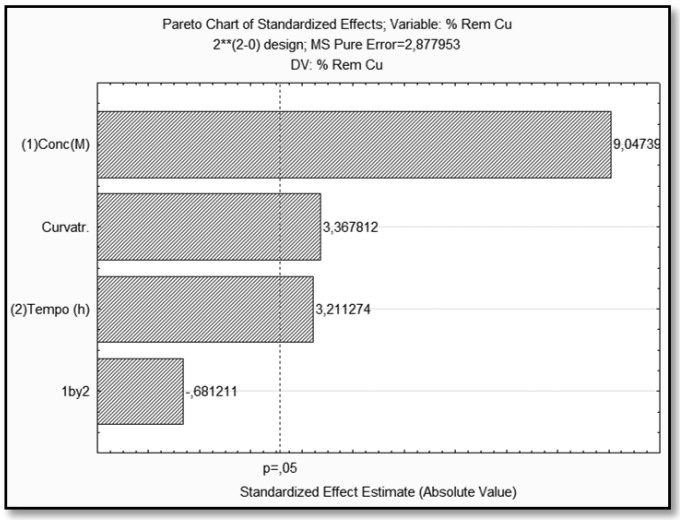

Figura 5.1: Diagrama de Pareto da remoção de cobre no solo lavado com ácido cítrico.

No diagrama de Pareto, os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória (p = 0,05) devem ser considerados relevantes. No gráfico da remoção de cobre na lavagem com o ácido cítrico se nota que a concentração do ácido cítrico e o tempo de lavagem foram relevantes, o que significa que, no intervalo estudado, as variações desses fatores influenciaram na remoção de cobre. Também nota-se que o fator curvatura é relevante, o que significa que, no intervalo estudado, a curva que define o percentual de remoção de cobre não é uma reta, porém para definir os termos quadráticos da equação da curva e, assim, a condição ótima, seria necessária a realização de novos experimentos em condições diferentes das testadas aqui.

O gráfico das médias mostra que o aumento da concentração de ácido cítrico aumentou o percentual de remoção de cobre em cerca de 10%, enquanto que a variação do tempo de lavagem não resultou em uma grande variação da remoção de cobre, o que está de acordo com os resultados do diagrama de Pareto que mostraram que a concentração de ácido cítrico tinha uma influência consideravelmente maior na remoção de cobre que o tempo de lavagem.

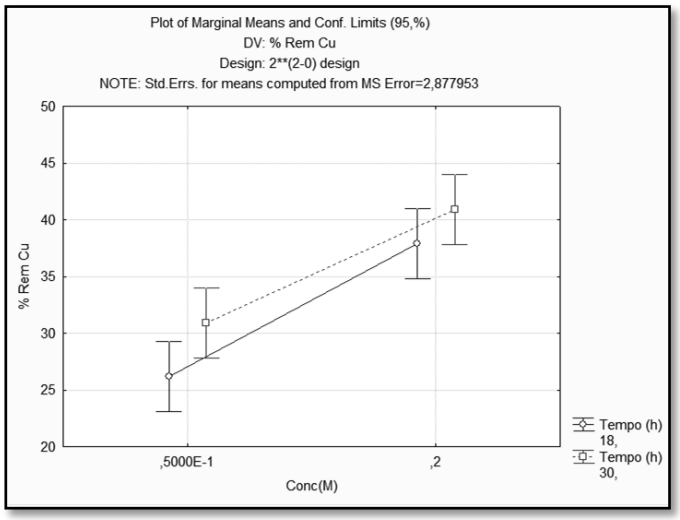

Figura 5.2: Gráfico das médias de remoção de cobre na lavagem do ácido cítrico.

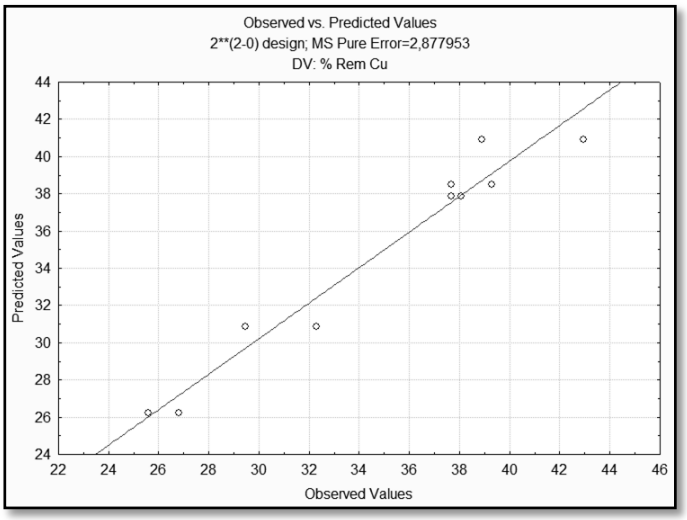

Figura 5.3: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de cobre na lavagem com ácido cítrico.

A figura 5.3 mostra o gráfico de valores observados *vs* valores obtidos. Através desse gráfico é possível fazer a analise residual, para saber se o modelo proposto descreve bem os dados experimentais e para que isso seja verdade os pontos no gráfico devem estar próximos da linha vermelha contínua. Neste caso, os dados obtidos fornecem um ajuste satisfatório já que no gráfico os pontos estão próximos da linha contínua e também temos um valor de R^2 igual a 0,95412.

Essa mesma análise foi feita para todos os resultados referentes às condições de lavagem testadas. Esses dados se encontram nos apêndices A – Gráficos relacionados à análise estatística dos dados de remoção de metais pesados na lavagem de solo e B – Gráficos

relacionados à análise estatística dos dados de remoção de hidrocarbonetos totais de petróleo na lavagem de solo.

Os gráficos abaixo mostram uma visão geral dos valores de remoção dos metais em todas as condições testadas.

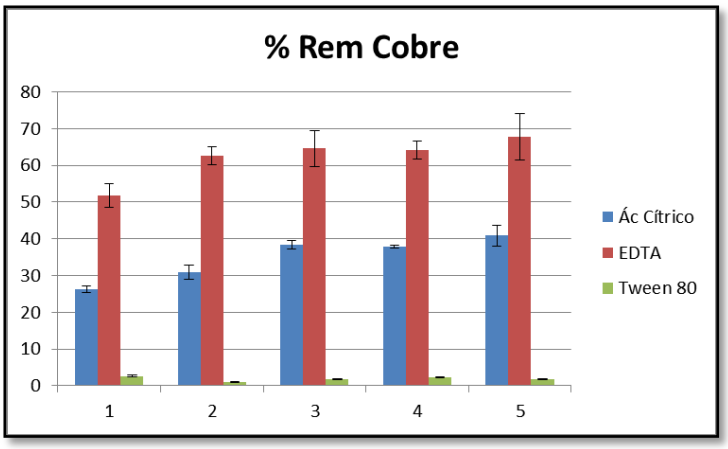

Figura 5.4: Gráfico do percentual de remoção de cobre nas diversas condições de estudo: (1): menor concentração e menor tempo; (2) menor concentração e maior tempo; (3): ponto central; (4) maior concentração e menor tempo; (5): maior concentração e maior tempo.

No gráfico acima (figura 5.4) da remoção de cobre vê-se que o EDTA teve o melhor desempenho, com remoção de 67,8% na melhor condição, seguido do ácido cítrico (remoção de 40,9%) e do tween 80 (2,6%). É também possível verificar que não houve nenhuma diferença significativa entre as condições 3, 4 e 5 para cada aditivo. Com as condições 1 e 2 (menor concentração de aditivo) foram obtidos menores valores de remoção para o ácido cítrico, e a condição 1 também com menor remoção de cobre para o EDTA e com maior remoção para o tween 80.

Estes resultados estão de acordo com os da literatura internacional. Com condições similares às testadas aqui, BO-RAM *et al.* (2015) conseguiram uma remoção de 74% de cobre na lavagem com EDTA e 40% com ácido cítrico de uma solo contaminado com apenas o metal, enquanto que WUANA *et al.* (2010) conseguiram remover 71% do cobre presente no solo com a lavagem com EDTA e 45% com ácido cítrico, nesse caso o solo estava contaminado com níquel, cobre, zinco, cádmio e chumbo. Já TORRES *et al.* (2012) avaliaram a remoção de metais (arsênio, cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco) usando tween 80 como aditivo e eles obtiveram uma remoção de cobre de 81%, porém o solo apresentava características muito diferentes do solo deste trabalho, o que interfere muito no processo de lavagem.

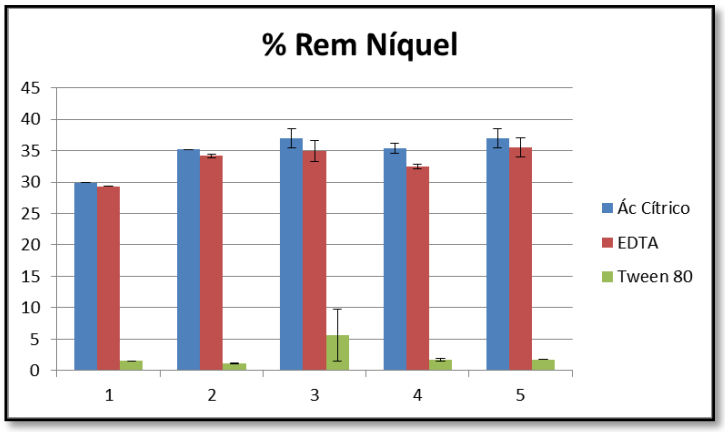

Figura 5.5: Gráfico do percentual de remoção de níquel nas diversas condições de estudo: (1): menor concentração e menor tempo; (2) menor concentração e maior tempo; (3): ponto central; (4) maior concentração e menor tempo; (5): maior concentração e maior tempo.

No gráfico acima (figura 5.5) da remoção de níquel observa-se que o ácido cítrico e o EDTA tiveram resultados muito semelhantes, tendo o EDTA resultados ligeiramente abaixo do ácido cítrico em alguns pontos (1, 2 e 4) e em outros (3 e 5) resultados iguais, enquanto que o tween 80 teve o pior resultado. Os valores percentuais de remoção de níquel mais altos foram 37% para o ácido cítrico, 35,5% para o EDTA e 5,6% para o tween 80. E assim como a remoção de cobre, a de níquel não sofreu variações significativas nas condições com maiores concentrações dos aditivos, e até mesmo a condição 2 – com menor concentração, porém maior tempo – teve os mesmos resultados. A única diferença observada corresponde a condição 1, que teve remoções mais baixas para o ácido cítrico e o EDTA. Já para o tween 80 não houve nenhuma diferença grande de rendimento entre as condições testadas.

JEAN *et al.* (2007) também testaram a lavagem de solo com EDTA e ácido cítrico para a remoção de cromo e níquel e removeram 13% de níquel para o EDTA e 9,5% para o ácido cítrico, enquanto que WUANA *et al.* (2010) obtiveram 61% e 42% respectivamente. Já MATURI e REDDY (2008) testaram o uso do tween 80 para lavar um solo contaminado com fenantreno, e níquel e conseguiram uma remoção de 16% de níquel.

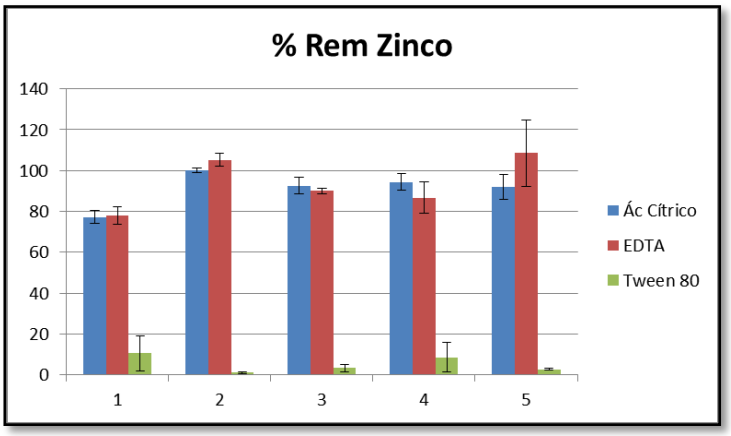

Figura 5.6: Gráfico do percentual de remoção de zinco nas diversas condições de estudo: (1): menor concentração e menor tempo; (2) menor concentração e maior tempo; (3): ponto central; (4) maior concentração e menor tempo; (5): maior concentração e maior tempo.

No gráfico (figura 5.6) da remoção de zinco observa-se que, da mesma forma que para o níquel, o ácido cítrico e o EDTA tiveram resultados praticamente iguais, com valores próximos a 100% e o tween 80 teve o pior desempenho com no máximo 10,6% de remoção. Para o zinco também nota-se que a mudança das condições do experimento não afetou significativamente a remoção do metal, com exceção da condição 1 (menores concentração e tempo) que teve o pior desempenho para o ácido cítrico e o EDTA.

WUANA *et al.* (2010) também analisaram o efeito da lavagem com EDTA e ácido cítrico na remoção de zinco em solo contaminado com metais pesados (níquel, cobre, zinco, cádmio e chumbo) e obtiveram um percentual de remoção de 59% e 41% respectivamente, assim como DI PALMA e MECOZZI (2007) que conseguiram remover 64,49% e 82,07% do zinco com a lavagem com EDTA e ácido cítrico respectivamente de um solo que tinha chumbo, zinco e cobre. TORRES *et al.* (2012) utilizaram tween 80 na lavagem do solo e removeram 86% do zinco presente no solo contaminado com arsênio, cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco.

Comparando os resultados da literatura com os obtidos nesse trabalho observa-se que os resultados da lavagem podem variar muito mesmo quando usadas condições operacionais similares, isso acontece principalmente devido às características físico-químicas do solo que podem variar bastante de acordo com a região de onde esse solo foi removido.

Observando todos os resultados obtidos vemos que o ácido cítrico e o EDTA tiveram desempenhos semelhantes, com exceção da remoção de cobre em que o EDTA teve maior percentual. E também que a variação das condições dos experimentos não afetou a remoção

dos metais de uma forma geral. Por isso para dar continuidade ao trabalho foram escolhidos os aditivos: ácido cítrico e EDTA nas condições do ponto central (concentração de 0,125 M e tempo de lavagem de 24 horas).

Outro fator que influenciou na escolha dos dois aditivos foi o custo. Apesar de o EDTA ter tido um resultado um pouco melhor, com uma rápida pesquisa na internet vemos que o custo do EDTA pode ser superior a três vezes o do ácido cítrico. E por isso o ácido cítrico também foi testado na etapa de biorremediação.

Lembrando que o tween 80 teve o melhor desempenho na remoção de hidrocarbonetos de petróleo, porém como o objetivo dessa etapa era reduzir a concentração dos metais esse resultado não foi levado em consideração na escolha das condições ideais de lavagem do solo.

Durante a segunda etapa do trabalho, além de refazer a lavagem do solo sob as condições ótimas determinadas aqui, também foi feita a lavagem do solo utilizando água destilada por 24 horas. E, após essa lavagem, foi feita a quantificação dos metais pesados para determinar se a lavagem com água seria capaz de removê-los. Os resultados são mostrados no gráfico abaixo (figura 5.7).

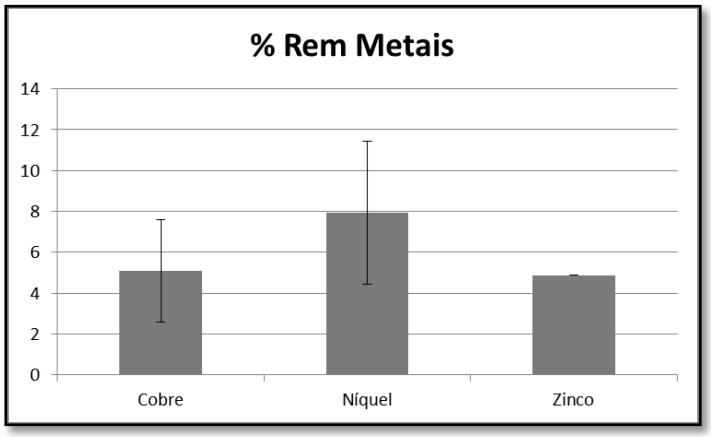

Figura 5.7: Gráfico dos percentuais de remoção dos metais cobre, níquel e zinco após a lavagem do solo com água destilada.

No gráfico observa-se que os valores de remoção de cobre níquel e zinco foram de 5,08, 7,94 e 4,88%, respectivamente. Esses valores são muito baixos quando comparados aos valores de remoção obtidos na lavagem do solo com ácido cítrico ou EDTA, então conclui-se que a lavagem do solo com água destilada não foi eficiente na remoção dos metais pesados analisados.

A tabela abaixo mostra os valores das concentrações finais dos metais após a lavagem com ácido cítrico e EDTA nas condições do ponto central.

Tabela 5.4: Valores das concentrações finais dos metais cobre, níquel e zinco após a lavagem do solo com ácido cítrico e EDTA.

Metal	Concentração Final (mg/kg)	
	Ácido Cítrico	EDTA
Cobre	151,80	87,26
Níquel	57,91	59,79
Zinco	139,98	188,11

Comparando esses valores com os valores orientadores para solos do CONAMA descritos na tabela 3.1 vê-se que as concentrações dos metais, com exceção do zinco, ainda estão acima dos valores de prevenção (60, 30 e 300 mg/kg para cobre, níquel e zinco respectivamente), porém estão abaixo dos menores valores de investigação, que é o agrícola (200, 70 e 450 mg/kg para cobre, níquel e zinco respectivamente). Isso significa que, embora esses valores de concentração dos metais existentes no solo não apresentem riscos diretos ou indiretos à saúde humana, essas concentrações estão acima do limite para que o solo seja capaz de sustentar as suas funções.

5.1.2. HTP

Nas tabelas abaixo estão dispostos os valores de percentual de remoção de hidrocarbonetos de petróleo para cada situação testada.

Tabela 5.5: Valores de remoção de HTP para o ácido cítrico.

Standard Run	Design: 2**(2-0) design (Ac. Cítrico)			
	Replicat	Conc(M)	Tempo (h)	% Rem TPH
1	1	0,050	18	0
2	1	0,200	18	13,0620263
3	1	0,050	30	-0,94789695
4	1	0,200	30	14,8036299
5 (C)	1	0,125	24	16,4399484
6	2	0,050	18	9,79177548
7	2	0,200	18	17,9994723
8	2	0,050	30	5,3745757
9	2	0,200	30	7,54985122
10 (C)	2	0,125	24	2,08974795

Tabela 5.6: Valores de remoção de HTP para o EDTA.

Standard Run	Design: 2**(2-0) design (EDTA)			
	Replicat	Conc (M)	Tempo (h)	% Rem TPH
1	1	0,050	18	0
2	1	0,200	18	0,325133724
3	1	0,050	30	9,98099456
4	1	0,200	30	14,4438194
5 (C)	1	0,125	24	2,52055491
6	2	0,050	18	-9,66214382
7	2	0,200	18	2,95576112
8	2	0,050	30	10,6283582
9	2	0,200	30	19,0449542
10 (C)	2	0,125	24	4,30864087

Tabela 5.7: Valores de remoção de HTP para o tween 80.

Standard Run	Design: 2**(2-0) design (Tween 80)			
	Replicat	Conc(M)	Tempo (h)	% Rem HC
1	1	0,050	18	28,040053
2	1	0,200	18	31,1193372
3	1	0,050	30	33,9013763
4	1	0,200	30	35,642546
5 (C)	1	0,125	24	34,793914
6	2	0,050	18	26,5053847
7	2	0,200	18	20,9357526
8	2	0,050	30	27,4298837
9	2	0,200	30	49,2206588
10 (C)	2	0,125	24	43,0001859

Observando esses resultados vê-se que o Tween 80 teve o melhor desempenho com a remoção de hidrocarbonetos, com valores próximos a 30%, enquanto que o ácido cítrico e o EDTA removeram cerca de 10% de hidrocarbonetos de petróleo.

Lembrando que a os gráficos da analise estatística desses resultados estão no apêndice B – Gráficos relacionados à análise estatística dos dados de remoção de hidrocarbonetos totais de petróleo na lavagem de solo.

O gráfico a seguir (figura 5.8) mostra os valores de remoção de hidrocarbonetos de petróleo em todas as condições testadas. Nele pode-se observar que o tween 80 foi o agente que retirou o maior percentual do contaminante, com 42,4% de remoção na melhor condição, enquanto que, de uma forma geral, o EDTA teve o pior desempenho.

A condição 1 (menor concentração da solução de agente sequestrante e menor tempo de lavagem) do solo lavado com EDTA apresentou à principio um aumento no teor de HTP (remoção negativa) quando deveria ser o oposto, pois não houve acréscimo e nem geração de óleo, porém cabe ressaltar que o desvio padrão é maior que o próprio valor do percentual de remoção o que além de significar que esse valor pode ser qualquer um dentro do intervalo do

desvio, inclusive ser positivo, também torna a qualidade do dados questionável, e essa última avaliação também pode ser feita para alguns outros pontos, como nas condições 1 e 2 para o solo lavado com ácido cítrico ou na condição 4 para o solo lavado com EDTA.

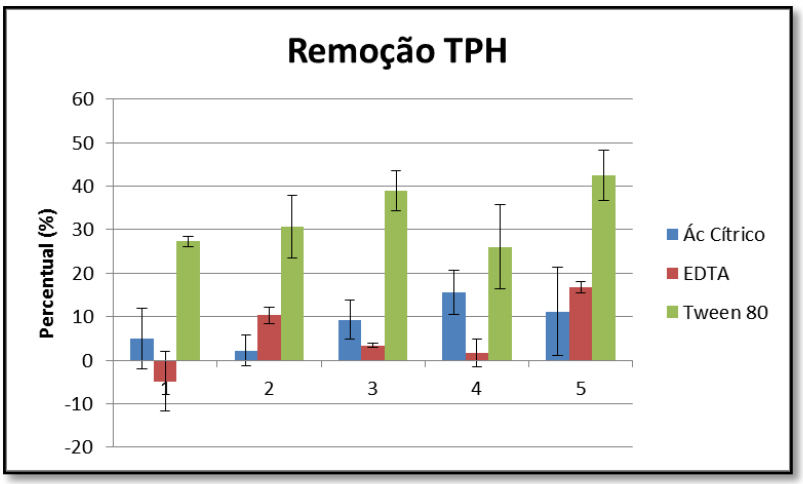

Figura 5.8: Gráfico do percentual de remoção nas diversas condições de estudo: (1): menor concentração e menor tempo; (2) menor concentração e maior tempo; (3): ponto central; (4) maior concentração e menor tempo; (5): maior concentração e maior tempo.

Neste gráfico também se pode notar que os valores de percentual de remoção de HTP para o ácido cítrico estão quase todos dentro do mesmo intervalo dado pela barra de erros, o que significa que estatisticamente eles são iguais, e o mesmo pode ser dito para os valores de remoção do solo lavado com tween 80. As exceções são os pares 2-4 para o ácido cítrico e 1-3, 1-5 para o tween 80. Já para o EDTA vemos que as condições 1-3-4 e 2-5 são estatisticamente iguais entre si, sendo que os experimentos com maior tempo de lavagem (2 e 5) tiveram os melhores resultados.

É interessante notar que, dependendo das condições da lavagem, o ácido cítrico e o EDTA trocam de posição em relação um ao outro, por exemplo, nas condições 3 (concentração de 0,125 M e tempo de 24 h) e 4 (concentração de 0,20 M e tempo de 18 h) o ácido cítrico teve melhor rendimento, enquanto que na condição 2 (concentração de 0,05 M e tempo de 30 h) foi o contrário, o EDTA teve o melhor rendimento, e nas condições 1 (concentração de 0,05 M e tempo de 18 h) e 5 (concentração de 0,20 M e tempo de 30 h) os rendimentos foram estatisticamente iguais.

Não consta na literatura nenhum artigo explorando a lavagem de solo para remover hidrocarbonetos de petróleo usando EDTA ou ácido cítrico, justamente pelo fato de serem pouco eficientes. Em relação ao tween 80, CHIN-CHI *et al* (2009) testaram o aditivo na remoção de hidrocarbonetos de um solo arenoso com 9000 mg/kg de HTP e obtiveram uma

remoção de 35% nas melhores condições testadas, enquanto que aqui o melhor resultado foi uma remoção de 42,43%.

5.2. Biorremediação do solo:

Na primeira parte do trabalho foi determinado que o ácido cítrico e o EDTA tiveram os melhores resultados para a remoção de metais pesados e também que as condições do experimento não influenciaram nos resultados, então as condições escolhidas foram as do ponto central, com tempo de lavagem de 24 horas, concentração de EDTA e ácido cítrico de 0,125 M. Além dessas condições, as amostras de solo foram lavadas com água destilada e também foi testada a biorremediação com solo que não foi previamente lavado.

Os gráficos abaixo mostram a concentração de hidrocarbonetos de petróleo ao longo das sete semanas da biorremediação dos solos que tinham sido lavados com ácido cítrico, EDTA, água destilada e do solo não lavado.

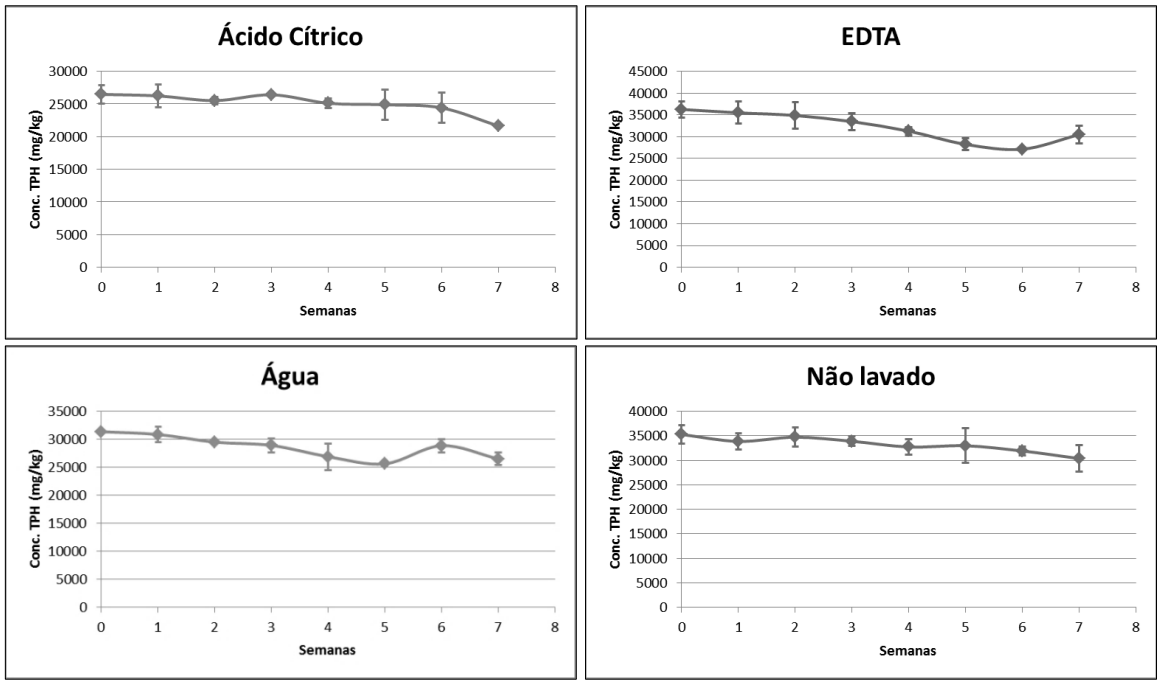

Figura 5.9: Gráficos da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo no decorrer da biorremediação dos solos lavados com ácido cítrico, EDTA, água destilada e do solo não lavado.

O gráfico da concentração de HTP ao longo das semanas para o solo lavado com ácido cítrico mostra que a concentração de HTP permaneceu estável durante o decorrer da biorremediação, porém apresentou uma queda na última semana do experimento. Isso indica

que a remediação provavelmente foi interrompida cedo demais e é possível especular que se o experimento tivesse corrido por mais tempo observar-se-ia a concentração de HTP diminuir ainda mais, tornando a remediação mais efetiva.

O solo lavado com EDTA já apresentou uma queda na concentração de HTP na semana 4 quanto comparado com a semana zero, porém a concentração praticamente se estabilizou nas últimas semanas.

Um dado interessante de se notar ao comparar os dois gráficos é que a concentração de HTP no tempo 0 (zero) no solo lavado com ácido cítrico é consideravelmente menor do que a do solo lavado com EDTA, o que está de acordo com os resultados obtidos nos experimentos de lavagem do solo que indicava que, na condição do ponto central de concentração e tempo de lavagem, o ácido cítrico era mais eficiente na remoção de hidrocarbonetos, porém aqui essa diferença foi maior. Se considerar que a concentração de HTP no solo antes de lavar era de 35298,66 mg/kg (concentração na semana zero no solo que não foi lavado), a lavagem do solo com ácido cítrico removeu 8823,48 mg/kg (25%) de HTP do solo, mas na primeira etapa experimental tinha sido verificada uma remoção de HTP de quase 10%.

Essa diferença na eficiência na lavagem com ácido cítrico pode ser explicada pela mudança do pH. Na primeira etapa dos experimentos o efeito do pH não foi levado em consideração, porém este foi monitorado e para o ácido cítrico o seu valor variou entre 2 e 3. Mas como para etapa de biorremediação era necessário preservar a atividade, o pH da solução de lavagem com ácido cítrico foi elevado para 6, e essa mudança foi a provável causa dessa diferença.

Já o solo lavado com EDTA teve uma concentração inicial de HTP muito próxima da do solo não lavado, o que está de acordo com os resultados obtidos na primeira fase dos experimentos.

Uma observação que precisa ser feita é em relação à concentração inicial de HTP do solo não lavado que foi de 35298,66 mg/kg. Inicialmente o solo apresentava 50000 mg/kg de HTP. Essa queda na concentração aconteceu durante o armazenamento do solo, que foi em temperatura ambiente o que provavelmente concorreu para a biodegradação natural, diminuindo a concentração de hidrocarbonetos.

Em relação ao gráfico da variação da concentração de hidrocarbonetos para o solo lavado com água vê-se que o teor de HTP começa a cair na semana 3 e mantém uma leve queda até o final das sete semanas, apresentando um pequeno desvio na semana 6. Ainda sobre esse gráfico, também vê-se que a concentração inicial é um pouco mais de 30000 mg/kg, ou seja, a lavagem com apenas água destilada foi capaz de remover uma parte dos hidrocarbonetos.

Para o solo não lavado a curva mostra um perfil semelhante ao do solo lavado com ácido cítrico em que a concentração de HTP se mantém praticamente constante, com apenas uma pequena queda no final do experimento, indicando uma possível biorremediação mais lenta com a continuidade do experimento. Ressalta-se, no entanto, que no caso do ácido cítrico, a concentração inicial de HTP foi menor que no caso da lavagem com água apenas, o que dificulta um pouco a comparação entre esses dois sistemas.

Um fator comum em todas as condições testadas é que a concentração de HTP só começa a cair após algumas semanas do inicio do tratamento, isso possivelmente é função da necessidade de um período de adaptação para a atividade da população microbiana degradadora neste sistema.

No gráfico abaixo é possível observar melhor a remoção de hidrocarbonetos de cada sistema.

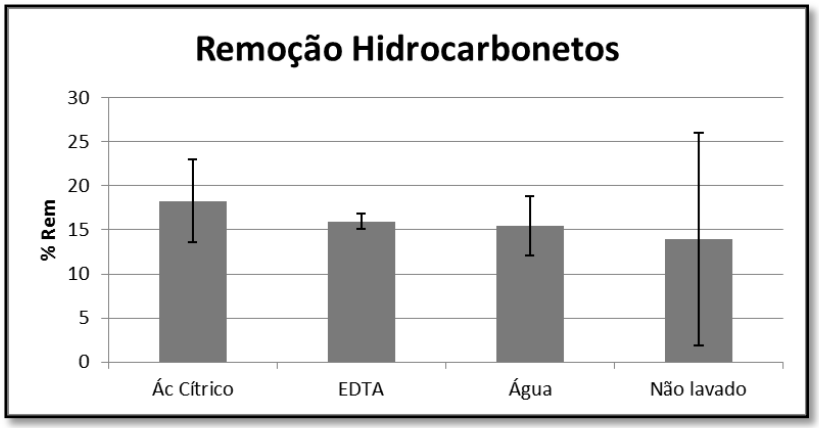

Figura 5.10: Gráficos do percentual de remoção de hidrocarbonetos de petróleo dos solos lavados com ácido cítrico, EDTA, água destilada e de solo não lavado após sete semanas de tratamento.

O gráfico acima, considerando-se os desvios e a heterogeneidade do sistema, mostra que os percentuais de remoção dos hidrocarbonetos no processo de biorremediação são estatisticamente os mesmos, isso indica que na prática não houve nenhuma diferença significativa de remoção entre as condições testadas, com todos os valores próximos de 15%.

Esses resultados poderiam ser interpretados como se a lavagem do solo não tivesse nenhum beneficio na biorremediação, como se a concentração dos metais pesados não fosse alta o suficiente para prejudicar o metabolismo dos micro-organismos envolvidos. Porém ao olhar os gráficos anteriores, com a evolução da concentração de HTP, nota-se que a queda na concentração de HTP só ocorre nas últimas semanas do experimento, e isso sugere que se o tempo da biorremediação tivesse sido maior o percentual de remoção de HTP provavelmente teria sido maior e assim talvez fosse possível determinar se a lavagem do solo e a forma como ela é feita afetariam ou não a biorremediação.

Existem alguns fatores que podem ter contribuído para a baixa remoção de hidrocarbonetos, e o principal é a população microbiana. No solo usado no experimento foi feita a medida da concentração total de micro-organismos pela técnica de plaqueamento e da concentração de micro-organismos degradadores de petróleo usando a técnica do número mais provável, porém os resultados não puderam ser aproveitados, e assim, não é possível saber se no solo que sofreu a biorremediação havia micro-organismos capazes de degradar o petróleo em uma concentração suficientemente alta para ter uma remoção significativa de óleo. E, por isso, também não é possível determinar o quanto a lavagem do solo afetou a população microbiana endógena, já que uma teoria para explica a baixa remoção de HTP seria que a lavagem do solo, que foi feita sob uma agitação de 150 rpm e usa surfactantes que podem ter um efeito tóxico, teria reduzido a população microbiana, porém isso não pode ser verificado.

Outro fator que pode ter contribuído para a baixa remoção de óleo foi a baixa umidade. Durante a biorremediação a umidade foi mantida em torno de 15% que era o teor de umidade inicial do solo, porém esse percentual baixo pode ter inibido o crescimento microbiano, já que a quantidade de água disponível é um fator muito importante na manutenção da vida.

Porém se for considerado os valores finais de HTP, apresentados na tabela 5.8, vemos que a lavagem com o ácido cítrico proporcionou uma maior redução nos níveis de HTP, com uma concentração final de 21632,16 mg/kg. Apesar desse ter sido o melhor resultado obtido, ainda seria necessário remover muito mais, já que de acordo com a legislação brasileira a concentração máxima de HTP permitida é de 1000 mg/kg, logo, para que o tratamento atingisse o seu objetivo seria necessário mais tempo.

Tabela 5.8: Valores finais de concentração de HTP após a biorremediação.

Solo lavado com	Concentração HTP (mg/kg)
Ácido cítrico	21632,16
EDTA	30483,20
Água destilada	26531,96
Não lavado	30371,31

Da mesma forma como aconteceu com os resultados da lavagem, aqui também existe uma grande variedade de resultados que são influenciados não só pelas características do solo como também pelos micro-organismos endógenos que podem ter distintas cinéticas de consumo de substrato.

BENTO *et al.* (2005) e YAOHUI e MANG (2010) testaram a atenuação natural monitorada em solos contaminados com HTP por 12 semanas, o primeiro obteve 23,3 e 48,7% de remoção dependendo da origem do solo enquanto que o segundo conseguiu 26% de remoção. Já FRUTOS *et al.* (2012) também utilizaram a biorremediação por 12 semanas para tratar um solo contaminado com HTP que era proveniente de uma planta de lavagem de solo, que normalmente seria descartado em um aterro sanitário ou incinerado, e conseguiram uma remoção de 42%, porém os autores não fornecem nenhuma informação sobre a lavagem.

Outros pesquisadores utilizam a atenuação natural por um período mais longo, como SPROCATI *et al.* (2012) que conseguiram remover de 23 a 60% dependendo do tipo de hidrocarbonetos em um período de 105 dias ou SZULC *et al.* (2014) que fizeram o tratamento por 365 dias e obtiveram remoção de 53%.

De todos esses trabalhos o único que usa um solo com uma concentração inicial de HTP maior que 10000 mg/kg é o de YAOHUI e MANG (2010) que tinha 30000 mg/kg e como se sabe, a alta concentração de um substrato pode causar inibição, diminuindo a taxa inicial de degradação porque exige um período de adaptação. Comparando este trabalho somente com o de YAOHUI e MANG (2010), que têm concentrações iniciais próximas, observam-se resultados parecidos, já que aqui obteve-se uma remoção média de 15% após 7 semanas e lá, com quase o dobro do tempo, 26%.

6. Conclusões e Sugestões

6.1. Quanto à lavagem do solo:

- Dentre os três agentes sequestrantes testados, o EDTA teve o melhor desempenho na remoção de cobre, retirando 67,8% do metal na melhor condição, seguido pelo ácido cítrico, que removeu, no máximo, 40,9% do cobre presente no solo.
- Em relação à remoção dos outros metais, o ácido cítrico e o EDTA removeram 37 e 35,5% de níquel, respectivamente, e valores próximos a 100% de zinco.
- O tween 80 removeu apenas uma pequena quantidade dos metais analisados, na maioria dos casos a remoção foi menor que 5%, com exceção da remoção do zinco, que chegou a 10,6%. Porém foi capaz de remover 42,43% dos hidrocarbonetos de petróleo presentes no solo.
- Das condições de lavagem do solo testadas (tempo de lavagem e concentração do aditivo), nenhuma teve destaque em termos de maior remoção de metais. Porém a condição 1 (menor concentração e menor tempo de lavagem) teve a menor remoção de metais para o solo lavado com ácido cítrico e o EDTA.

6.2. Quanto à biorremediação:

- A remoção de hidrocarbonetos de petróleo após as sete semanas de biorremediação foi próxima a 16%, independente do aditivo usado na lavagem do solo, o que é um valor pequeno quando comparado a outros resultados da literatura.
- Analisando o perfil da curva de concentração de hidrocarbonetos contra o tempo de remediação nota-se que nas primeiras semanas a concentração de HTP permaneceu constante e depois apresenta uma pequena queda, sem estabilizar no final.

6.3. Quanto à associação da lavagem com a biorremediação do solo:

- Nas condições do presente estudo, o melhor resultado em termos de remoção de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo foi obtido quando o solo foi lavado com ácido cítrico seguido da biorremediação, já que o ácido cítrico removeu um percentual considerável dos metais, 38,5, 36,98 e 92,58% de cobre, níquel e zinco, respectivamente, e a concentração final de HTP, após a biorremediação, no solo lavado com ácido cítrico foi a que apresentou o menor valor (21632,16 mg/kg).

6.4. Sugestões:

- Já que o tween 80 teve melhor desempenho na remoção de hidrocarbonetos e o ácido cítrico e o EDTA removeram melhor os metais, sugere-se para os próximos trabalhos verificar o potencial da lavagem sequencial do solo, primeiro com tween 80 e depois com EDTA ou ácido cítrico e o contrário, com o objetivo de aumentar a remoção de poluentes.
- Também seria interessante analisar como um tempo maior de biorremediação afetaria a remoção de hidrocarbonetos.
- Outra sugestão que pode melhorar a biorremediação é manter o teor de umidade mais alto durante o experimento.
- E ainda a avaliação da população microbiana antes e depois da lavagem do solo e também depois da biorremediação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**, 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1997.

ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. **Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados.** Eclet. Quím., v. 35, n. 3. 2010.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo. Editora Atheneu. 554 p. 2003.

BAPTISTA, S. J. **Avaliação do Emprego de Biossurfactante na Biorremediação de Solos Contaminados com Óleo Diesel.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 146. 2007.

BENTO, F. M. *et al*. **Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation.** Bioresource Technology, v. 96, p. 1049–1055, 2005.

BOOPATHY, R. **Factors limiting bioremediation technologies.** Bioresource Technology, v. 74, p. 63-67, 2000.

BO-RAM, H.; EUN-JUNG, K.; JUNG-SEOK, Y.; KITAE, B. **Extractive and oxidative removal of copper bound to humic acid in soil**. Environ Sci Pollut Res, v. 22, p. 6077–6085, 2015.

BRAGATO, Marcia. **Tratamento 'in-situ' de solo contaminado por derivado de petróleo e metais.** 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BUCCI, R. L. F. *et al*. **Legislação Ambiental**. Boletim Goiano de Geografia, v. 12, p. 87-96, 1992.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o *Statistica***. Rio de Janeiro: E-Papers, 2003. 260p.

CETESB, GTZ. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2001. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das--acs> Acesso em 2013-09-25.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. 2001. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios> Acesso em 24-09-2013.

CETESB. **O gerenciamento de áreas contaminadas no estado de São Paulo**. 2008. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_08.pdf>. Acesso em: 24-09-2013.

CHANDRA, S. *et al*. **Application of bioremediation technology in the environment contaminated with petroleum hydrocarbon,** Ann Microbiol, v.63, p.417-431, 2013.

CHIN-CHI, L. *et al*. **Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil.** Journal of Hazardous Materials v.167, p.609–614, 2009.

CONAMA, **Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009**. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620. Acesso em: 02-03-2015.

CONEMA, **Resolução nº 44 de 14 de dezembro de 2012**. Disponível em: http://download.rj.gov.br/documentos/10112/1052411/DLFE-59663.pdf/Res_CONEMA_44_12.pdf. Acesso em: 02-03-2015.

COORDENAÇÃO GERAL DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE AMBIENTAL. **Programa nacional de vigilância em saúde de populações expostas a solo contaminado.** Coordenação geral de vigilância em saúde ambiental, Secretaria de vigilância em saúde, Ministério da saúde. Brasília, Distrito Federal – Brasil. 2006.

DE SOUZA, E. F.; PERES, M. R.; DE MORAES, S. B. **Avaliação do desempenho de surfactantes para a solubilização de fases líquidas não aquosas em meio aquoso**. Quim. Nova, v. 33, n. 3, p. 532-538, 2010.

DI PALMA, L.; R. MECOZZI, R. **Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agentes**. Journal of Hazardous Materials, v. 147, p. 768–775, 2007

DOMEN, L.; CHUN-LING, L.; XIANG-DONG, L. **The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review.** Evironmental Pollution, v.158, p. 3-13, 2008.

FLORA, S. J.; PACHAURI, V. **Chelation in metal intoxication. International Jounal of Environmetal Research and Public Health**, v. 7, p. 2174-2788, 2010.

FORSTNER,U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in Aquatic Environment.** 2nd ed. Berlim. Springer-Verlag. 486 p. 1981.

FRUTOS, F. J. G. Iet al. **Remediation trials for hydrocarbon-contaminated sludge from a soil washing process: Evaluation of bioremediation technologies**. Journal of Hazardous Materials, v. 199– 200, p. 262– 271, 2012.

JACQUES, R. J. S. *et al*. **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.** Ciência Rural, v. 37, n. 4, p. 1192-1201, 2007.

JEAN, L.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J.-C. **Chromium and nickel mobilization from a contaminated soil using chelants**. Environmental Pollution, v. 147, p. 729-736, 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. 1986. **Trace elements in soils and plants**, Boca Raton, USA, 315p.

LAI, C.-C. *et al*. **Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil.** Journal of Hazardous Materials, v. 167, p. 609–614, 2009.

LIU, L. *et al.* **An integrated feasibility study on designing remediation systems for petroleum-contaminated sites**. Water, Air and Soil Pollution, v. 156, p. 83-95, 2004.

MARÃO, R. G. **Avaliação da lavagem de um solo contaminado na recuperação de metais pesados**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MATURI, K.; REDDY, K. R. **Extractants for the Removal of Mixed Contaminants from Soils.** Soil & Sediment Contamination, v. 17, p. 586–608, 2008.

MEGHARAJ, M. *et al*. **Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective.** Environment International, v.37, p. 1362-1375, 2011.

MEURER, E. J. E. **Fundamentos da química do solo**, Genesis, Porto Alegre, RS, 174p. 2000.

MILLIOLI, V. S. **Avaliação da potencialidade da utilização na biorremediação de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

MULLIGAN, C. N.; **Recent advances in the environmental applications of biosurfactants**. Current Opinion in Colloid & Interface Science, v.14, p. 372-378, 2009.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F.; **Heavy metal removal from sediments by biosurfactants.** Journal of Hazardous Materials, v. 85, p. 111–125, 2001.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F.; **Surfactant-enhanced remediation of a contaminated soil: A review.** Engineering Geology, v. 60, p. 371-380, 2001.

OLIVEIRA, M. R. **Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais**. 2007. Tese (Doutorado em Geologia Econômica e Aplicada) – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 2007.

PALA, D.M. **Estudo da biorremediação de solo impactado por óleo cru**. Dissertação (Mestrado em ciências) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 114p. 2002.

PARIA, S. **Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 138, p. 24-58, 2008.

PETERS, R. W. **Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils**. Journal of Hazardous Material, v. 66, p. 151-210, 1999.

PICARELLI, S. **Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais pesados em diques de contenção**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2003.

RIZZO, A.C.L. **Desenvolvimento de Biorreator Não Convencional para o Tratamento de Solos Contaminados por Petróleo**. Tese de doutorado. EQ/UFRJ. Rio de janeiro. 188p. 2008

RODRIGUES, N. M. **Avaliação do efeito da lavagem com surfactante na biodegradação de um solo contaminado por óleo diesel**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SÁ, H. J. O. **Agentes quelantes com utilização terapêutica**. Tese de doutorado – Faculdade de Ciências e de Saúde, Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal – 2013.

SPROCATI, A. R. *et al*. **Effectiveness of a microbial formula, as a bioaugmentation agent, tailored for bioremediation of diesel oil and heavy metal co-contaminated soil**. Process Biochemistry, v. 47, p. 1649–1655, 2012.

SZULC, A. *et al.* **The influence of bioaugmentation and biosurfactant addition on bioremediation efficiency of diesel-oil contaminated soil: Feasibility during field studies**. Journal of Environmental Management, v. 132, p. 121-128, 2014.

TOMOTADA, I.; MASAU, N. **Current Bioremediation practice and perspective**. Journal of Bioscience and bioengineering, v. 92, p. 1-8, 2001.

TORRES, L. G.; LOPEZ, R. B.; BELTRAN, M**. Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing**. Physics and Chemistry of the Earth, v. 37–39, p. 30–36, 2012.

URUM, K. *et al.* **A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils.** Chemosphere, v.62, p. 1403–1410, 2006.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E.; IMBORVUNGU, J. A. **Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids.** Int. J. Environ. Sci. Tech., v. 7 (3), p. 485-496, 2010.

YAOHUI, X.; MANG, L. **Bioremediation of crude oil-contaminated soil: Comparison of diferent biostimulation and bioaugmentation treatments**. Journal of Hazardous Materials, v. 183 p. 395–401, 2010.

YUAN, S. *et al*. **Enhanced washing of HCB and Zn from aged sediments by TX-100 and EDTA mixed solutions.** Geoderma, v. 156, p. 119–125, 2010.

ZOU, Z. *et al.* The study of operating variables in soil washing with EDTA. Environmental Pollution, v. 157, p. 229‑236, 2009.

Sites visitados:

http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/Informa%C3%A7%C3%B5es-B%C3%A1sicas/2-Defini%C3%A7%C3%A3o. Acesso em 10/06/2014.

http://savecologica.blogspot.com.br/2013/02/tecnologias-de-remediacao-de-solos-e.html. Acesso em 24/02/2015.

http://infohouse.p2ric.org/ref/07/06189/. Acesso em 24/02/2015.

http://umaquimicairresistivel.blogspot.com.br/2011_09_01_archive.html. Acesso em 24/02/2015.

http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/legislacao/6-valores-orientadores. Acesso em 02/03/2015.

http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/solo/valores-orientadores-nov-2014.pdf. Acesso em 02/03/2015.

http://www.eq.ufrj.br/graduacao/aulas/biotecamb_denize/legislacaosolo.pdf. Acesso em 02/03/2015.

http://www.novasafra.com.br/produtos-para-sorveterias/emulsificantes-e-aditivos/acido-citrico-cargill-25kg. Acesso em 26-05-2015.

http://www.emfal.com.br/materias-primas/sequestrante/edta-na2-5000-g. Acesso em 26-05-2015

APÊNDICES

APÊNDICE A – GRÁFICOS RELACIONADOS À ANÁLISE ESTATISTICA DOS DADOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS NA LAVAGEM DO SOLO.

- Lavagem com ácido cítrico:

Nas figuras abaixo estão os o diagrama de Pareto, o gráfico das médias e o gráfico de valores observados *versus* valores previstos correspondentes ao percentual de remoção de níquel quando o solo foi lavado com ácido cítrico.

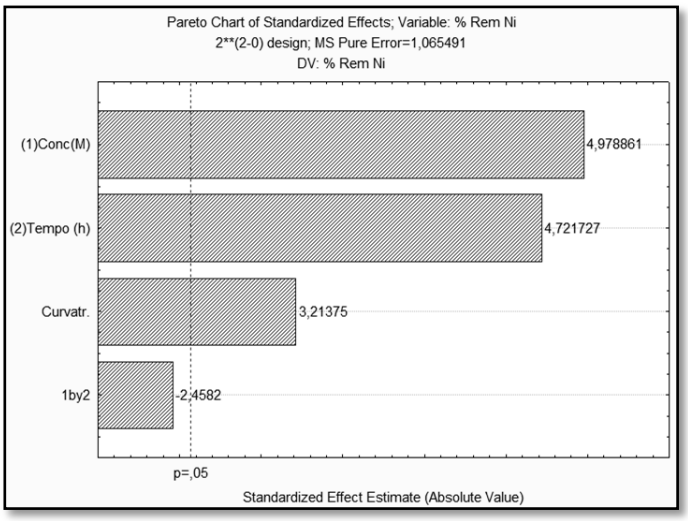

Figura A-1: Diagrama de Pareto da remoção de níquel no solo lavado com ácido cítrico.

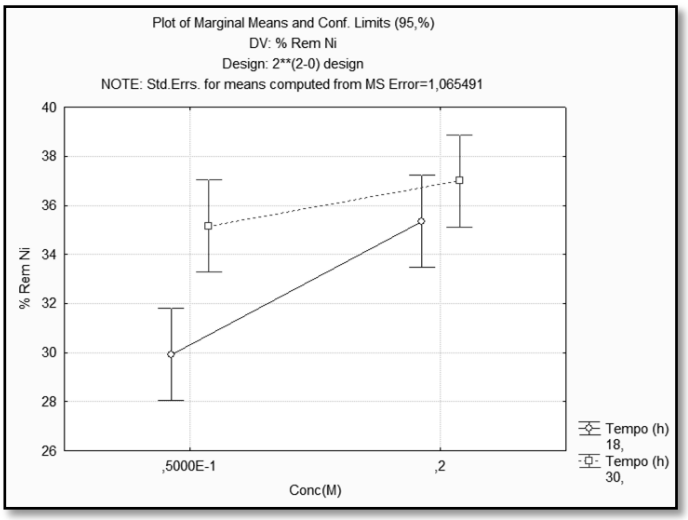

Figura A-2: Gráfico das médias de remoção de níquel na lavagem do ácido cítrico.

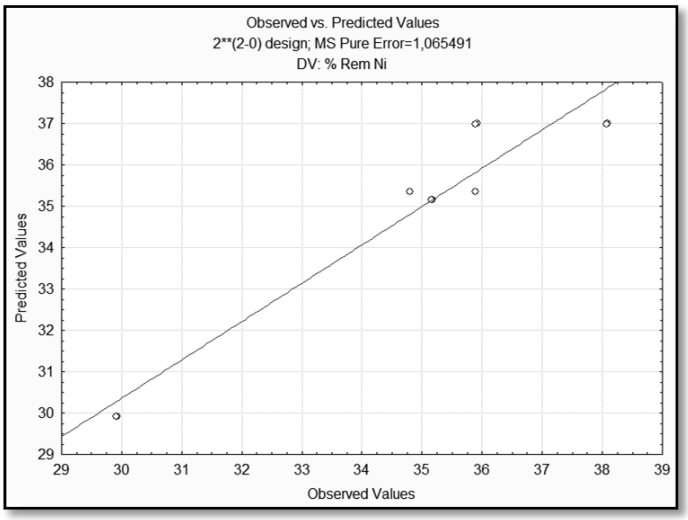

Figura A-3: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de níquel na lavagem com ácido cítrico.

No diagrama de Pareto verifica-se que a remoção de cobre no solo lavado com ácido cítrico depende da concentração de ácido cítrico e do tempo de lavagem, além disso, que a curvatura é relevante, o que significa que a equação que descreve a curva não é uma reta e que seriam necessários mais experimentos para determinar todos os termos da equação.

O gráfico das médias mostra que o aumento do tempo de lavagem favoreceu a remoção de níquel somente na menor concentração e também que o aumento da concentração só favoreceu a remoção de níquel no menor tempo, ou seja, para aumentar a remoção de níquel é necessário aumentar somente a concentração de ácido cítrico ou o tempo de lavagem.

E no gráfico de valores previstos contra os observados tem-se que os pontos estão próximos da linha contínua e pelo *software* temos que o R^2 foi de 0,92696, caracterizando um ajuste satisfatório.

Nas figuras abaixo estão o diagrama de Pareto, o gráfico das médias e o gráfico de valores observados *versus* valores previstos correspondentes ao percentual de remoção de zinco quando o solo foi lavado com ácido cítrico.

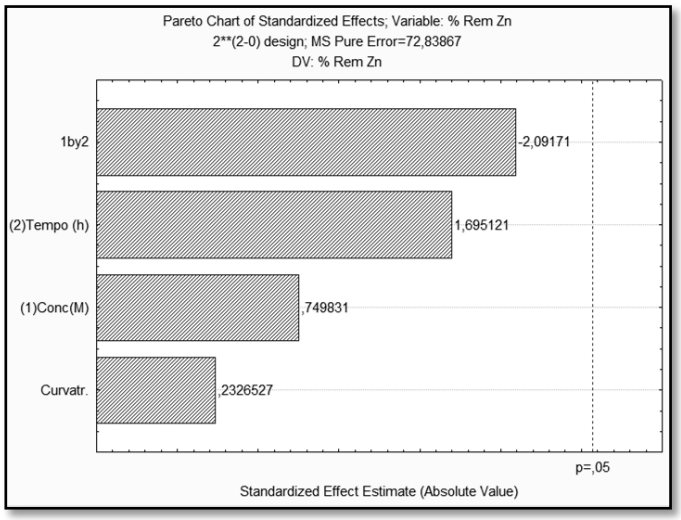

Figura A-4: Diagrama de Pareto da remoção de zinco no solo lavado com ácido cítrico.

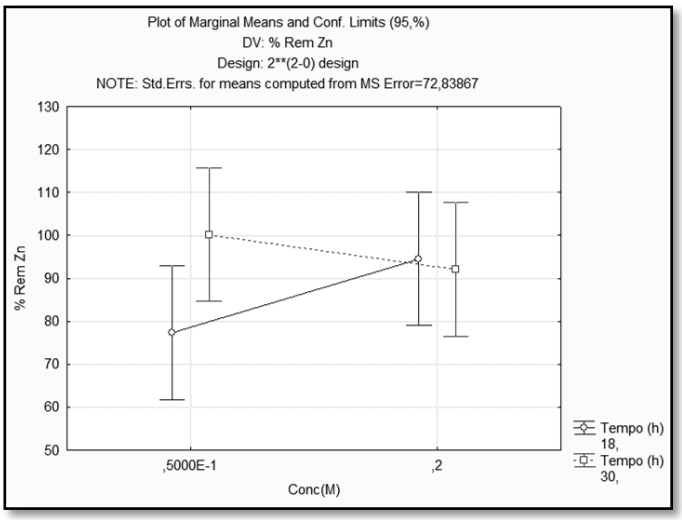

Figura A-5: Gráfico das médias de remoção de zinco na lavagem do ácido cítrico.

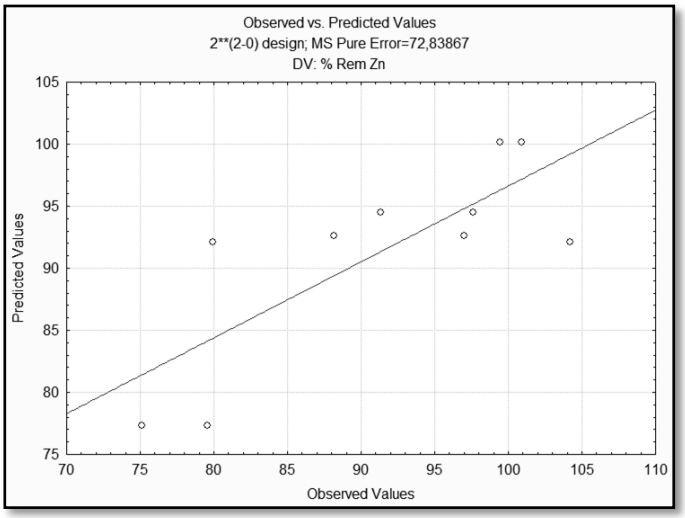

Figura A-6: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de zinco na lavagem com ácido cítrico.

Dos gráficos acima se conclui que a remoção de zinco não depende de nenhum dos fatores no intervalo estudado e que por isso, no gráfico das médias, não há nenhuma diferença estatística entre as respostas obtidas, e também que os valores dos desvios padrões estão grandes, o que é confirmado pelo gráfico de valores obtidos *versus* valores previstos em que não houve um ajuste satisfatório dos dados já que os pontos estão longe da reta. Este fato é confirmado pelo valor do R^2 que é 0,61135.

- <u>Lavagem com EDTA:</u>

Nas figuras abaixo estão dispostos o diagrama de Pareto, o gráfico das médias e o gráfico de valores observados *versus* valores previstos correspondentes ao percentual de remoção de cobre quando o solo foi lavado com EDTA.

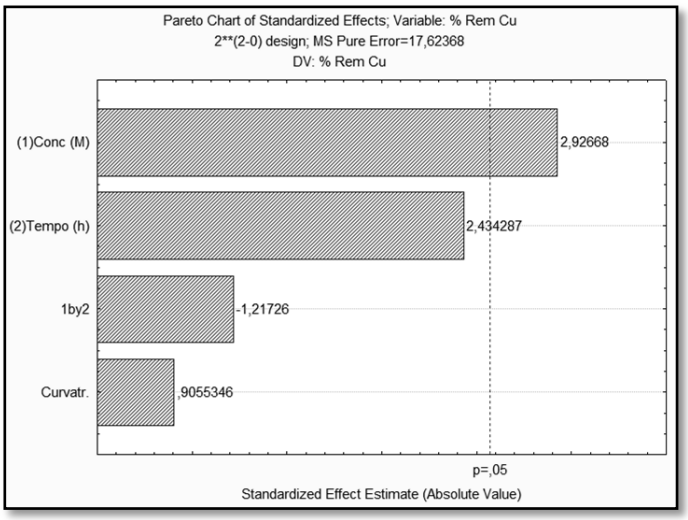

Figura A-7: Diagrama de Pareto da remoção de cobre no solo lavado com EDTA.

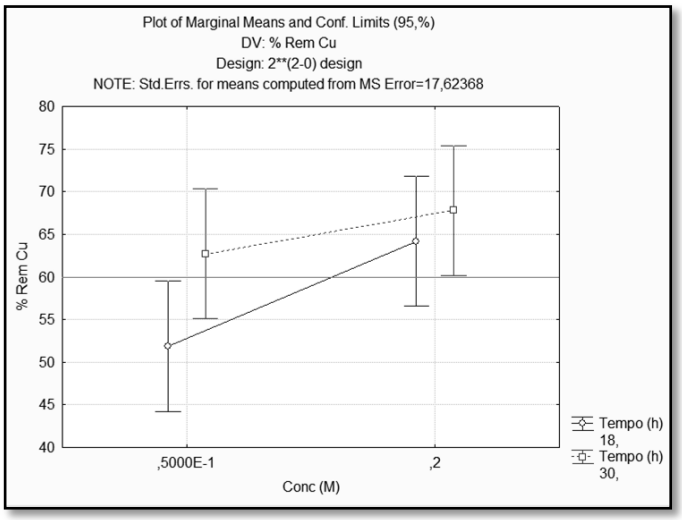

Figura A-8: Gráfico das médias de remoção de cobre na lavagem do EDTA.

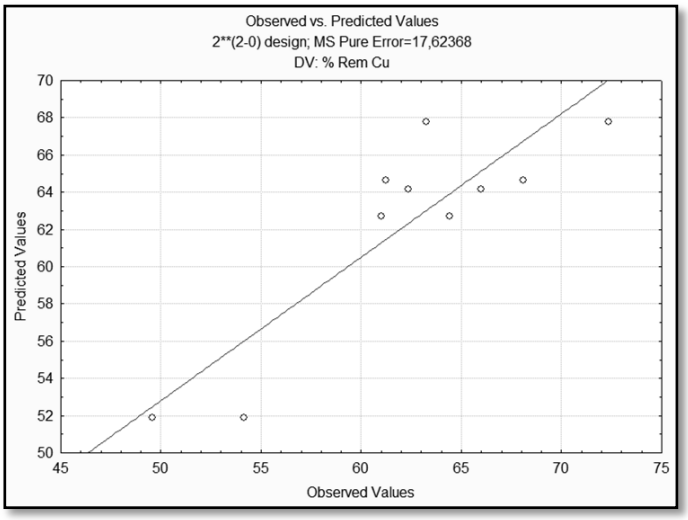

Figura A-9: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de cobre na lavagem com EDTA.

No diagrama de Pareto observa-se que a remoção de cobre na lavagem com EDTA só depende da concentração do aditivo, e também que a equação que descreve a remoção de cobre é de uma reta.

O gráfico das médias mostra que os únicos pontos estatisticamente diferentes entre si são os extremos, ou seja, só com o aumento do tempo de lavagem e da concentração de EDTA que se observa um aumento na remoção de cobre.

E no gráfico de valores previsto *vs* observados tem-se que alguns pontos estão distantes da linha contínua e também sabe-se, pelo programa *Statistica 7.0*, que o R^2 é 0,77057, ou seja, os dados obtidos não apresentam um ajuste satisfatório.

As figuras abaixo apresentam o diagrama de Pareto, o gráfico das médias e o gráfico de valores observados *versus* valores previstos correspondentes ao percentual de remoção de níquel quando o solo foi lavado com EDTA.

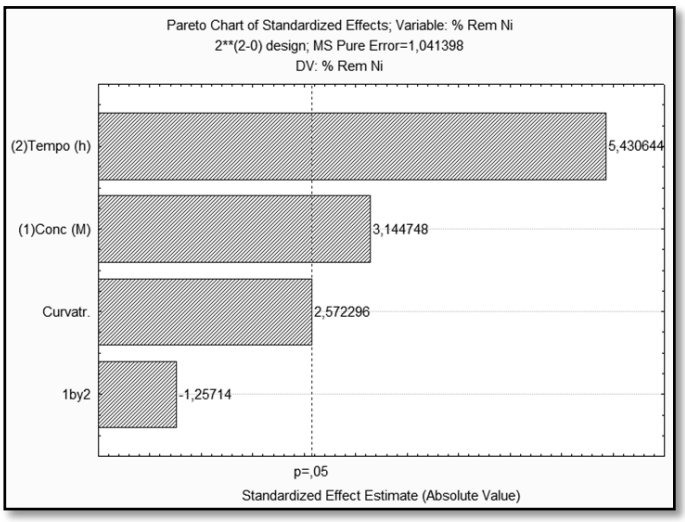

Figura A-10: Diagrama de Pareto da remoção de níquel no solo lavado com EDTA.

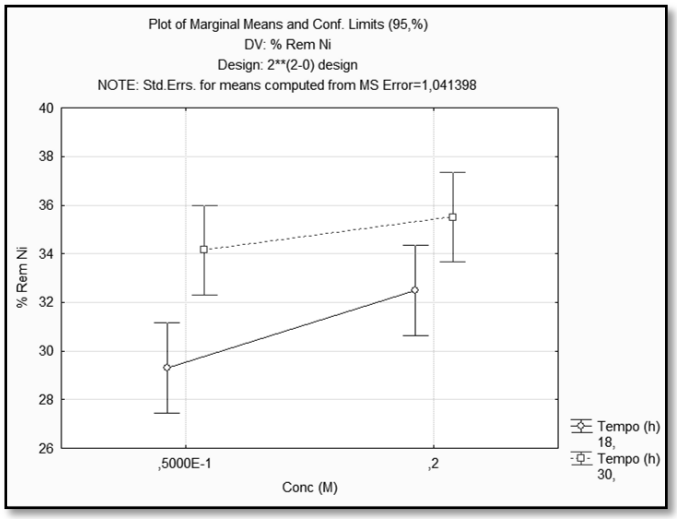

Figura A-11: Gráfico das médias de remoção de níquel na lavagem do EDTA.

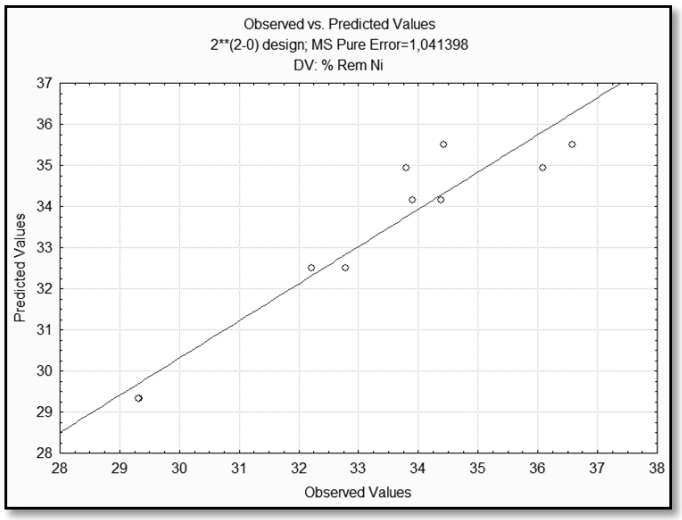

Figura A-12: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de níquel na lavagem com EDTA.

O diagrama de Pareto acima mostra que os termos relevantes para a remoção de níquel são: a concentração de EDTA, o tempo de lavagem e a curvatura. E pelo gráfico das médias pode-se ver que, na menor concentração de EDTA, o aumento de tempo de lavagem favoreceu a remoção de níquel, assim como o aumento de tempo e da concentração do aditivo ao mesmo tempo.

Já analisando os resíduos é possível concluir que os dados obtidos tiveram um ajuste satisfatório, com um R^2 de 0,9049 e todos os pontos próximos da linha contínua.

Nas figuras abaixo estão apresentados o diagrama de Pareto, o gráfico das médias e o gráfico de valores observados *versus* valores previstos correspondentes ao percentual de remoção de zinco quando o solo foi lavado com EDTA.

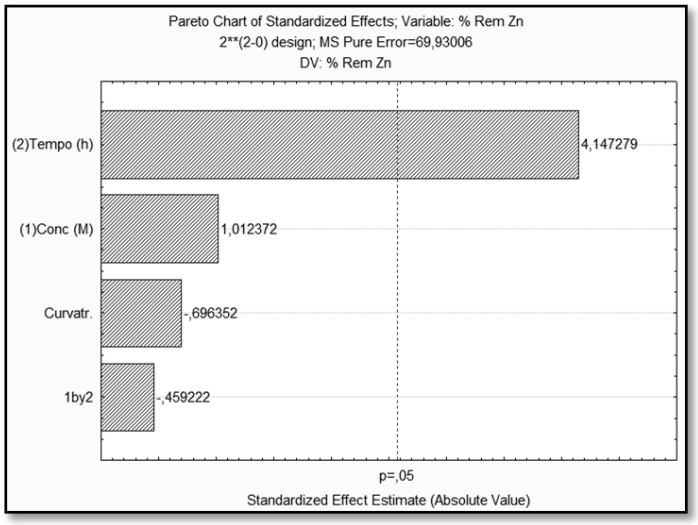

Figura A-13: Diagrama de Pareto da remoção de zinco no solo lavado com EDTA.

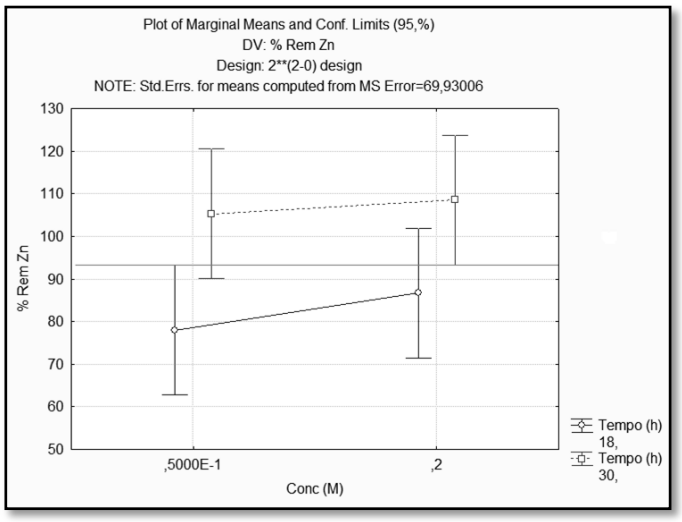

Figura A-14: Gráfico das médias de remoção de zinco na lavagem do EDTA.

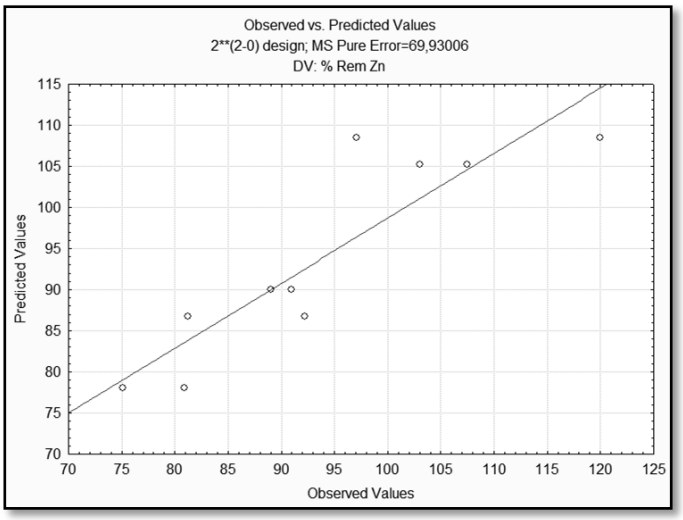

Figura A-15: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de zinco na lavagem com EDTA.

Observando os gráficos acima se pode notar que a remoção de zinco só dependeu do tempo de lavagem e que o aumento de tempo e da concentração de EDTA aumentou a remoção de zinco, e também, que a remoção de zinco é descrita por uma reta. Além disso, tem-se que no gráfico de valores previstos *vs* observados a maior parte dos pontos está próxima da linha, tenho um ajuste razoavelmente satisfatório com um R^2 de 0,79098.

- <u>Lavagem com tween 80:</u>

Abaixo estão dispostos o diagrama de Pareto, o gráfico das médias e o gráfico de valores observados *versus* valores previstos correspondentes ao percentual de remoção de cobre quando o solo foi lavado com tween 80.

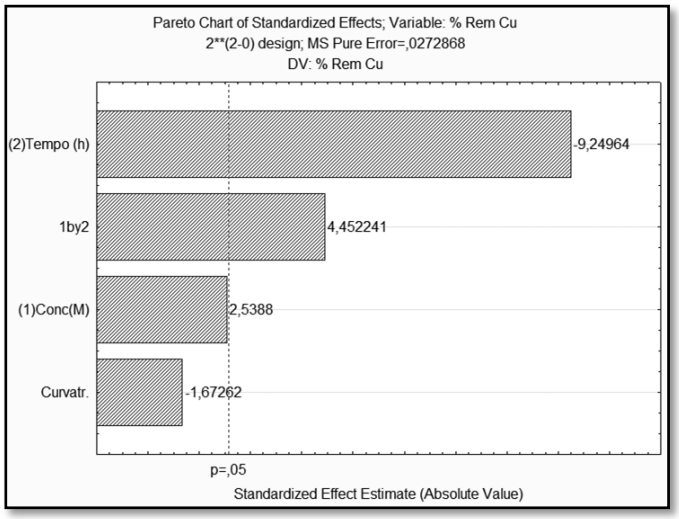

Figura A-16: Diagrama de Pareto da remoção de cobre no solo lavado com tween 80.

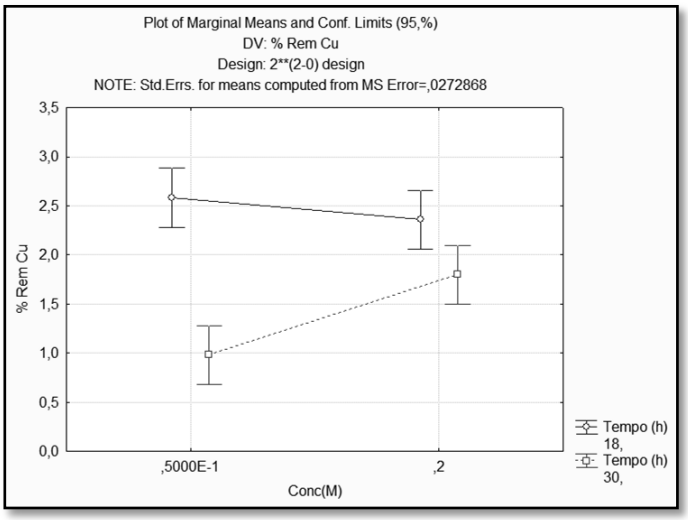

Figura A-17: Gráfico das médias de remoção de cobre na lavagem do tween 80.

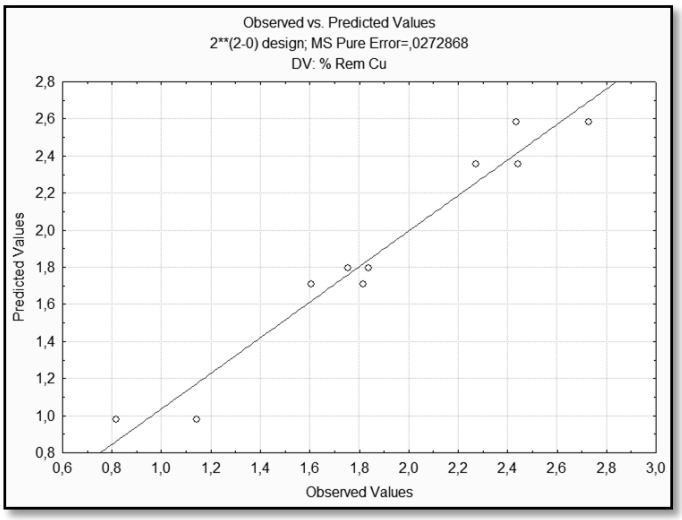

Figura A-18: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de cobre na lavagem com tween 80.

Analisando os dados obtidos para a remoção de cobre na lavagem com tween 80 vemos que o tempo de lavagem e a interação do tempo com a concentração do agente sequestrante foram os fatores relevantes e que teve um ajuste satisfatório com R^2 igual a 0,92476. No gráfico das médias podem-se observar alguns dados interessantes: na menor concentração o aumento do tempo de lavagem diminuiu a remoção de cobre; e no menor tempo a remoção de cobre aparenta diminuir com o aumento da concentração de tween 80, porém como os valores são estatisticamente iguais não é possível fazer essa afirmação. Também se observa que o aumento da concentração de tween 80 no maior tempo aumente a remoção de cobre.

A seguir são apresentados o diagrama de Pareto, o gráfico das médias e o gráfico de valores observados *versus* valores previstos correspondentes ao percentual de remoção de níquel quando o solo foi lavado com tween 80.

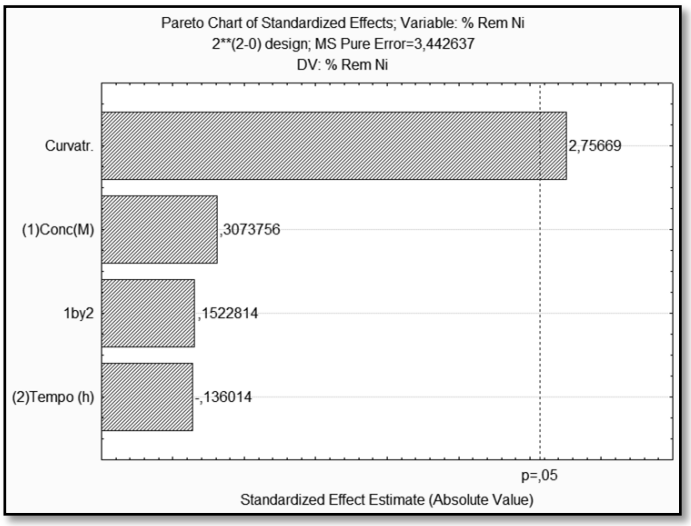

Figura A-19: Diagrama de Pareto da remoção de níquel no solo lavado com tween 80.

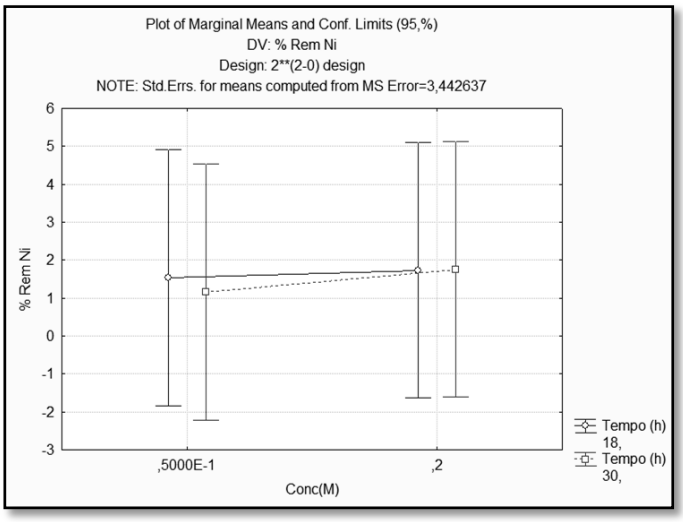

Figura A-20: Gráfico das médias de remoção de níquel na lavagem do tween 80.

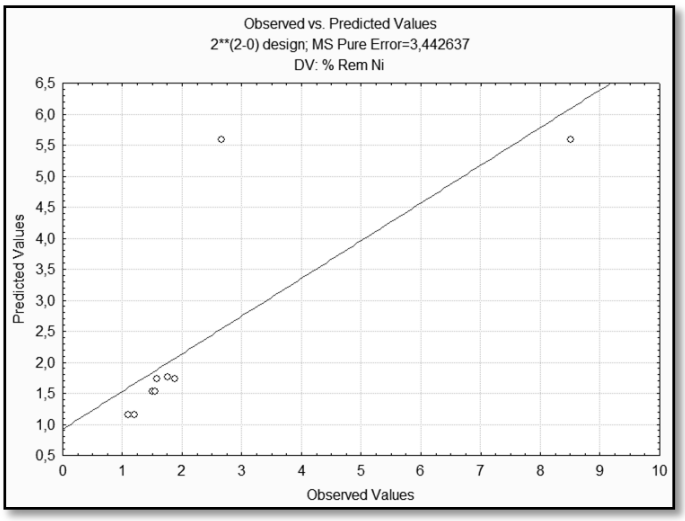

Figura A-21: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de níquel na lavagem com tween 80.

Nos gráficos relacionados à remoção de níquel vê-se que nenhum dos fatores foi relevante, com exceção da curvatura e isso é confirmado pelo gráfico das médias, que mostra que todos os valores de remoção de níquel são estatisticamente iguais, independente da condição. No mesmo gráfico nota-se que os valores dos erros são maiores que os próprios valores de remoção, e juntando a isso o fato de que no gráfico dos valores observados *versus* valores previstos um dos pontos está muito distante da linha e que o R^2 é igual a 0,6074 se concluí que os dados não tiveram um ajuste satisfatório.

E logo abaixo estão o diagrama de Pareto, o gráfico das médias e o gráfico de valores observados *versus* valores previstos correspondentes ao percentual de remoção de zinco quando o solo foi lavado com tween 80.

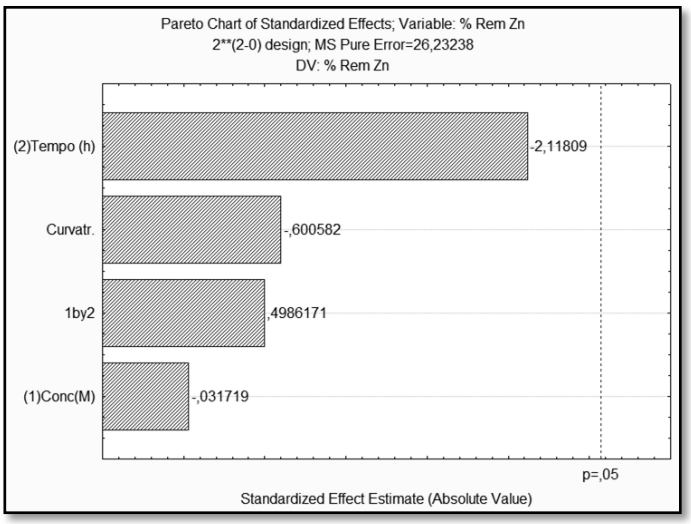

Figura A-22: Diagrama de Pareto da remoção de zinco no solo lavado com tween 80.

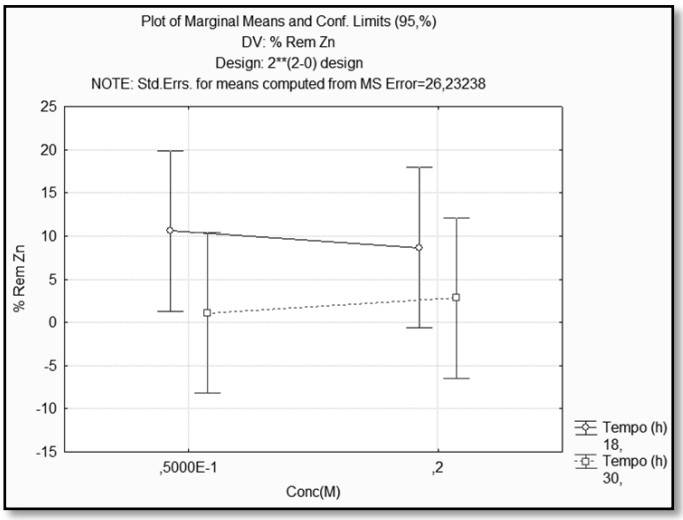

Figura A-23: Gráfico das médias de remoção de zinco na lavagem do tween 80.

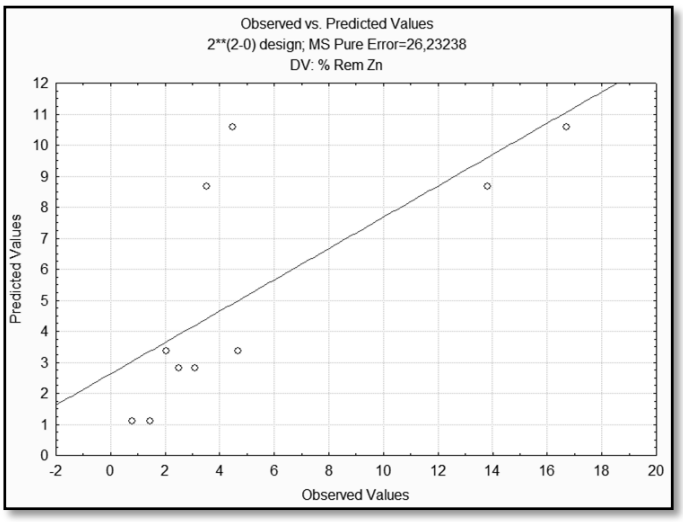

Figura A-24: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de zinco na lavagem com tween 80.

No diagrama de Pareto vê-se que nenhum dos fatores foi relevante na remoção de zinco assim como no gráfico das médias em que todos os valores são estatisticamente iguais, nesse gráfico também observa-se que os valores dos erros estão muito grandes, maiores que os valores da remoção, assim como um ajuste insatisfatório, já que os pontos estão longe da linha contínua e o R^2 é 0,50479.

APÊNDICE B – GRÁFICOS RELACIONADOS À ANÁLISE ESTATISTICA DOS DADOS DE REMOÇÃO HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO NA LAVAGEM DO SOLO.

Através do *software* Statistica 7.0, é possível obter o gráfico de Pareto, que representa de forma clara os efeitos que são estatisticamente importantes, ou seja, nele consegue-se determinar quais são os fatores relevantes para a variável de resposta, no caso o percentual de remoção de HTP.

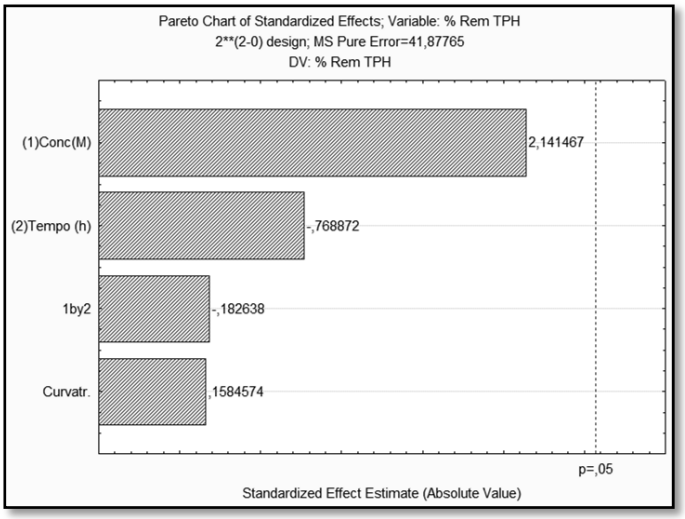

Figura B-1: Diagrama de Pareto da remoção de hidrocarbonetos de petróleo no solo lavado com ácido cítrico.

No diagrama de Pareto, os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória (p = 0,05) devem ser considerados relevantes. No gráfico para o ácido cítrico se nota que nenhum dos fatores ou a interação entre eles é relevante, o que significa que, no intervalo estudado, as variações da concentração do ácido cítrico e do tempo de lavagem não interferem na remoção de hidrocarbonetos de petróleo, ou seja, não há um ponto ótimo. Também nota-se que o fator curvatura não é relevante, o que significa que, no intervalo estudado, a curva que define a variável de resposta é uma reta. Estas conclusões são corroboradas pelo gráfico de médias abaixo, que mostra que os valores de remoção de HTP são estatisticamente iguais, independente da condição. Nesse gráfico também podemos ver que a barra de erros está muito grande e, por isso, esse resultados não são confiáveis.

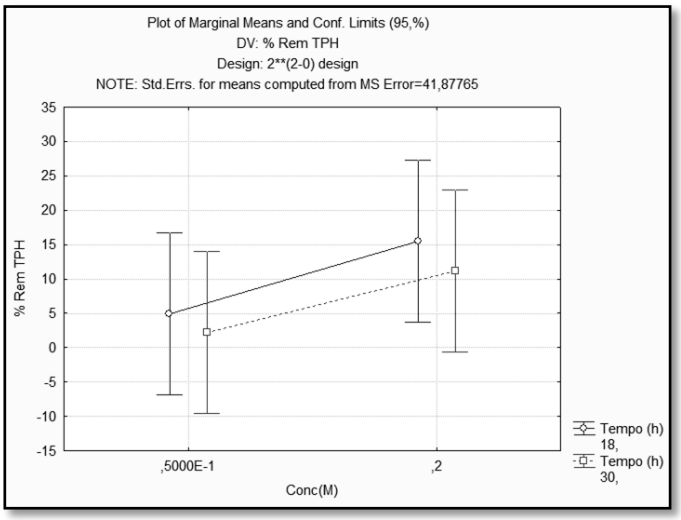

Figura B-2: Gráfico das médias de remoção de HTP para o ácido cítrico.

Abaixo tem-se o gráfico dos valores observados *versus* os valores previstos. Através desse gráfico é possível fazer a analise residual, para saber se o modelo proposto descreve bem os dados experimentais e para que isso seja verdade os pontos no gráfico devem estar próximos da linha contínua. Nesse caso, os pontos estão distantes da linha contínua, o que caracteriza um ajuste não satisfatório, o que está de acordo com os dados vistos anteriormente. Os desvios-padrões estão maiores que o valor da variável de resposta, e com o valor de R^2 obtido pelo *software* (0,5115).

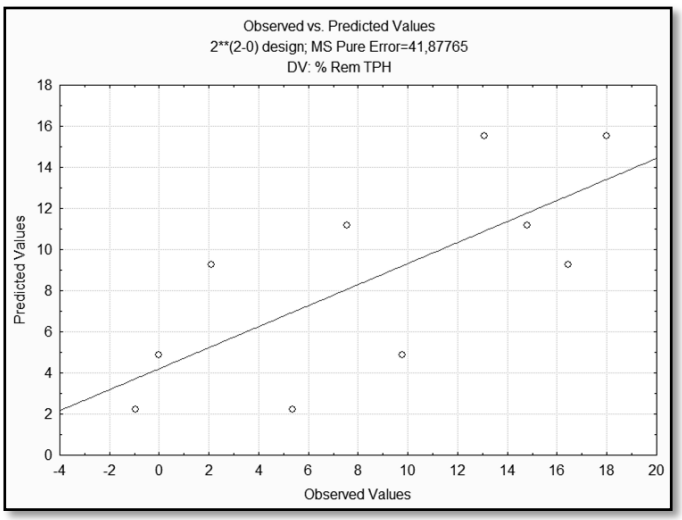

Figura B-3: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de HTP na lavagem com ácido cítrico.

No diagrama de Pareto para a lavagem de solo feita com solução de EDTA é observado que as concentrações do aditivo e o tempo de lavagem influenciaram no percentual de

remoção de hidrocarbonetos de petróleo, dentro dos limites das variáveis estudadas, porém a concentração teve uma influência muito pequena. Também vemos no gráfico que a interação dos fatores não influiu na remoção de HTP, assim como a curvatura, indicando o gráfico é uma reta.

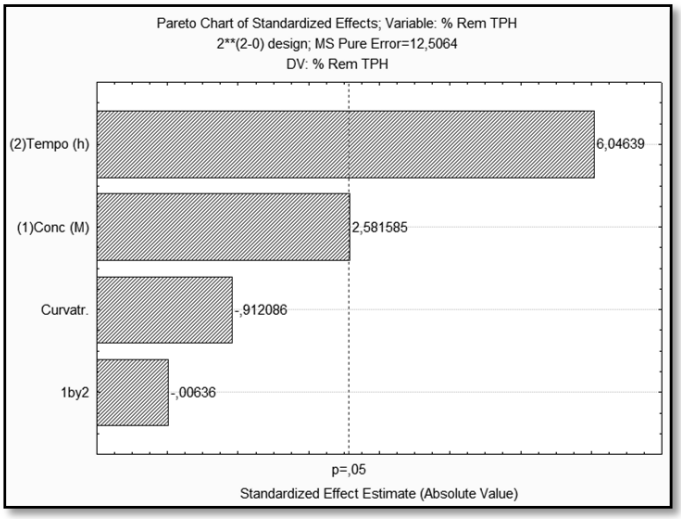

Figura B-4: Diagrama de Pareto da remoção de hidrocarbonetos de petróleo no solo lavado com EDTA.

Na figura abaixo é apresentado o gráfico das médias de remoção de HTP no solo lavado com EDTA, nele observa-se que o aumento do tempo de lavagem aumenta consideravelmente a remoção de hidrocarbonetos de petróleo e o aumento da concentração levou a um ligeiro aumento da remoção, porém dentro da faixa de erro, o que na prática significa que a concentração não interferiu na remoção de HTP.

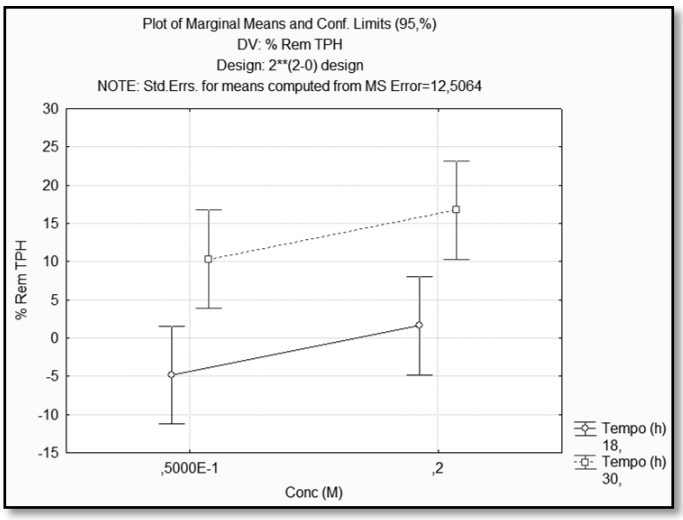

Figura B-5: Gráfico das médias de remoção de HTP para o EDTA.

No gráfico dos valores previstos *vs* os observados vemos que de uma forma geral os pontos estão próximos da linha contínua, caracterizando um ajuste razoavelmente satisfatório, com um R^2 de 0,89807.

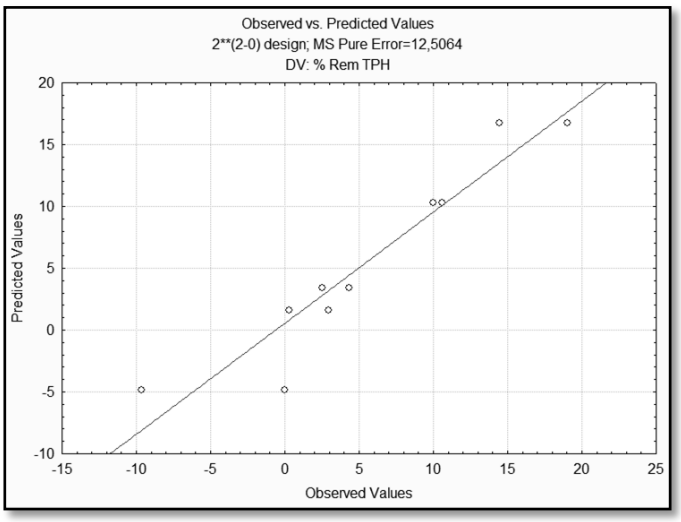

Figura B-6: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de HTP na lavagem com EDTA.

O diagrama de Pareto com os dados da lavagem do solo com solução de tween 80 pode ser visualizado na figura 5.7. Nele pode notar-se que, assim como na lavagem com o ácido cítrico nenhum dos fatores teve um efeito significativo na remoção de hidrocarbonetos de petróleo do solo analisado.

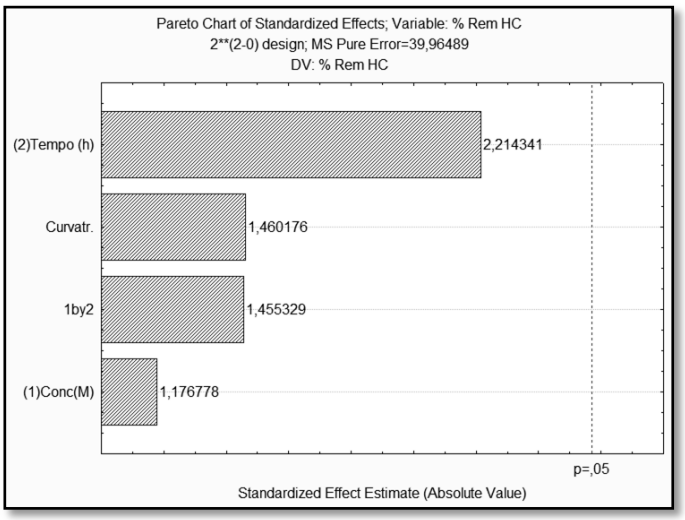

Figura B-7: Diagrama de Pareto da remoção de hidrocarbonetos de petróleo no solo lavado com tween 80.

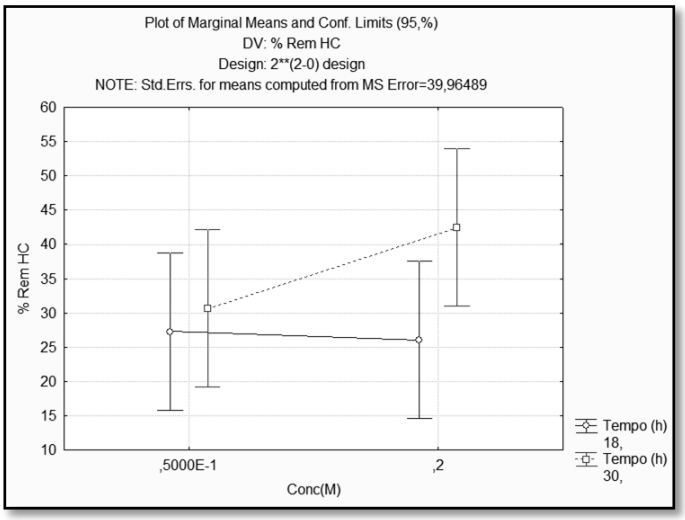

Figura B-8: Gráfico das médias de remoção de HTP para o tween 80.

No gráfico das médias (figura 5.8) observa-se que todos os valores de remoção de HTP são estatisticamente iguais. E também que a barra de erros está muito grande e, por isso, esse resultados não são confiáveis. O que também pode ser concluído pela análise residual no gráfico de valores previstos *versus* observados (figura 5.9), em que os pontos estão distantes da linha e também pelo valor do R^2 obtido pelo *software* de 0,67821.

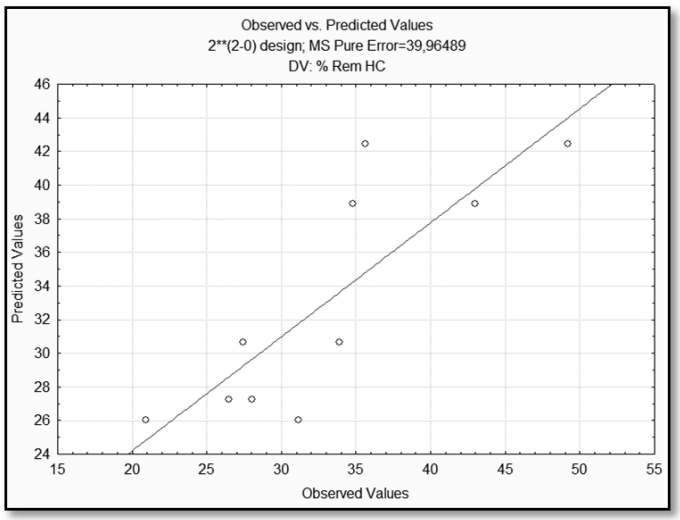

Figura B-9: Valores previstos *versus* valores observados para a remoção de HTP na lavagem com tween 80.