

Tratamento de solo contaminado: análise do encapsulamento de metais pesados

Treatment of contaminated soil: Encapsulation analysis of heavy metals

José W. Jiménez Rojas

Mestre em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGE
Av. Osvaldo Aranha, 99 - 3º andar
Porto Alegre, RS, Brasil, CEP 90035-190
jose.rojas@ufrgs.br

Nilo Cesar Consoli

Prof. Ph.D. em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGE
Av. Osvaldo Aranha, 99 - 3º andar
Porto Alegre, RS, Brasil, CEP 90035-190
consoli@ufrgs.br

Karla Salvagni Heineck

Prof. Drª. em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGE
Av. Osvaldo Aranha, 99 - 3º andar
Porto Alegre, RS, Brasil, CEP 90035-190
karla@ppgec.ufrgs.br

Resumo

Este artigo tem como objetivo aplicar a técnica de encapsulamento, conhecida também como solidificação/estabilização, em um solo contaminado em laboratório com crescentes quantidades do resíduo industrial borra oleosa ácida, utilizando como agente encapsulante o cimento Portland CP-V ARI. A metodologia consistiu na realização de ensaios de lixiviação em coluna, sendo que, previamente foram realizados ensaios de caracterização geotécnica para o solo em estudo. Os resultados evidenciam a capacidade do equipamento de lixiviação em coluna em possibilitar a análise da efetividade do encapsulamento. A partir do cálculo da taxa de redução dos metais pesados pode-se confirmar que a adição de cimento Portland mostrou-se eficaz na redução dos parâmetros analisados. Os metais pesados Al, Cd, Mg e Zi apresentaram bons índices de redução, todos acima de 90%.

Palavras-chave: encapsulamento, metais pesados, solo contaminado.

Abstract

The aim of this work is to study the encapsulation technique, also known as solidification/stabilization in a soil contaminated with industrial residues composed by acid oily sludge. The methodology used was based on column leaching tests, along with chemical analyses of the leachate in samples with increasing amounts of Portland cement CP-V ARI as the encapsulating agent. The results demonstrate the ability of the equipment column leach testing in the analysis of the effectiveness of encapsulation. The encapsulation technique proved to be efficient in the reduction of heavy metals, due mainly to the pH increase and the precipitation of such components. Heavy metals Al, Cd, Mg and Zi had good rates of reduction, all above 90%.

Key words: encapsulation, heavy metals, contaminated soil.

1. Introdução

Com o inevitável desenvolvimento no setor petrolífero a indústria do petróleo tem se deparado com diversos problemas, causando danos por vezes irreparáveis ao meio ambiente, ocasionando o surgimento de várias áreas com depósitos de resíduos perigosos no país.

São diversos os problemas causados pela presença de áreas contaminadas, estes vão desde a restrição do uso e ocupação com conseqüente redução do valor imobiliário do local e seu entorno, até o comprometimento da saúde pública e ecossistemas locais.

A recuperação de áreas contaminadas tem sido uma das principais preocupações mundiais. Dentro disso, a atenção principal está sendo dada para a isolação e a retenção através de meios que possibilitem o controle da migração do contaminante. Entre os métodos de controle e remediação pode-se citar os processos de solidificação/estabilização ou encapsulamento de contaminantes.

Para Oliveira *et al.* (2003) a tecnologia de encapsulamento vem se tornando uma importante alternativa de tratamento para a disposição de resíduos perigosos em aterros e controle de áreas contaminadas, pois provê o melhoramento das características físicas e toxicológicas do resíduo e/ou solo, facilitando o seu gerenciamento de forma segura e eficaz. Além disso, o custo do encapsulamento tem sido considerado baixo em relação a outras técnicas de tratamento, fator este que tem impulsionado o desenvolvimento desta tecnologia nos últimos anos.

Segundo a USACE (1995), os processos utilizados na técnica de encapsulamento podem ser in-situ, ou com retirada do material contaminado sendo o mesmo escavado e tratado em uma unidade de mistura (ex-situ). Segundo Rojas (2007) o processo ex-situ envolve os seguintes passos: (i) escavação do solo, (ii) mistura do reagente com o solo, (iii) cura do solo, (iv) aterro ou reaterro do solo tratado. Já o processo in-situ envolve a injeção e/ou a mistura de agentes estabilizantes no subsolo para imobilizar os contaminantes, precavendo sua lixiviação no lençol freático.

Após a aplicação da técnica de encapsulamento alguns ensaios tornam-se necessários para a análise da efetividade do método, os quais consistem em análises químicas e físicas do composto tratado. As análises químicas são realizadas com base em ensaios de lixiviação e extração química. Fisicamente, são realizadas análises de compactação, resistência à compressão simples, permeabilidade, durabilidade, entre outras.

De acordo com Rojas *et al.* (2008), no Brasil, tem-se constatado em diversas pesquisas que a técnica de encapsulamento tem sido explorada com o objetivo de desenvolver a tecnologia, facilitando o entendimento da mesma. Knop (2003) destaca que inúmeros procedimentos de lixiviação têm sido desenvolvidos para ensaiar rejeitos e solos solidificados/estabilizados, entre estes está o ensaio de lixiviação em coluna, o qual é considerado como um simulador de fluxo de percolação do nível de água através dos poros do material granular. Uma das grandes vantagens da análise de determinados resíduos através do equipamento de lixiviação em coluna é a simulação das reais condições que ocorrem em campo.

De acordo com Lin *et al.* (2001), o estudo do comportamento do solo encapsulado no ensaio de lixiviação é essencial para determinar seus possíveis riscos ao meio ambiente. Para Cocke (1990) o ensaio de lixiviação é um dos mais importantes para a determinação da eficiência da aplicação da técnica de estabilização e solidificação de solos contaminados.

Para Stegemann e Buenfeld (2002), o encapsulamento com cimento Portland ou outro agente cimentante hidráulico é geralmente sugerido como melhor tratamento para rejeitos que não podem ser eliminados ou reciclados. Mayers e Eappi (1992) destacam que a utilização de materiais cimentícios tem sido usada há décadas no tratamento final para a disposição de rejeitos químicos e radiativos.

Os agentes freqüentemente empregados para o encapsulamento são o cimento Portland e a cal. Em termos físicos, o cimento apresenta uma resposta em um intervalo de tempo bem menor que o da cal, visto que a sua cura se dá em menos tempo. Quimicamente, ambos agem de forma a alcalinizar o ambiente, elevando o pH do composto, diminuindo a solubilidade dos contaminantes, uma vez que se sabe que a solubilidade dos mesmos é dependente do pH (Heineck *et al.*, 2007). Fisicamente, ocorre a cimentação das partículas, causando uma diminuição da mobilidade do contaminante no interior do solo. Desta forma, a redução da mobilidade do contaminante pode ser acentuada pela alcalinização do ambiente e também pelo efeito da cimentação das partículas.

Segundo Wiles (1987) a técnica de encapsulamento de contaminantes tem por objetivo produzir um estrado solidificado, diminuindo a área superficial e limitando a solubilidade e a transferência do contaminante quando exposto a um fluido lixiviante. O encapsulamento se dá por micro e macroencapsulamento, sendo que o primeiro é definido como um aglomerado de partículas já microencapsuladas, e o segundo como sendo o envolvimento das partículas unitárias do contaminante.

Neste contexto o trabalho tem como objetivo analisar a efetividade da técnica de encapsulamento, investigando especificamente o comportamento químico do solo tratado e não tratado, englobando ensaios de lixiviação em coluna para um solo contaminado por borra oleosa ácida encapsulado por cimento Portland.

2. Metodologia

2.1 Materiais

O solo utilizado nesta pesquisa é oriundo da região metropolitana de Porto Alegre. A Figura 1 apresenta a curva granulométrica e a composição granulométrica obtida para o solo residual com o uso de defloculante (hexa-metafosfato de sódio). O solo possui limite de liquidez (LL) de 21%, limite de plasticidade (LP) de 17%, índice de plasticidade (IP) de 4% e massa específica real dos grãos (Gs) de 2,72.

Como agente cimentante, para o encapsulamento dos solos contaminados, adotou-se o cimento Portland de alta resistência inicial "CP_V ARI".

O contaminante utilizado foi o resíduo borra oleosa ácida, oriundo de uma refinaria que realiza o re-processamento de óleos lubrificantes usados utilizados em veículos automotores. O resíduo apresenta variabilidade quanto a sua composição devido às características da matéria prima utilizada e outros fatores

inerentes ao processo de refino. Para os ensaios de lixiviação em coluna foi utilizada água destilada, tanto para moldagem como também para fluido percolante.

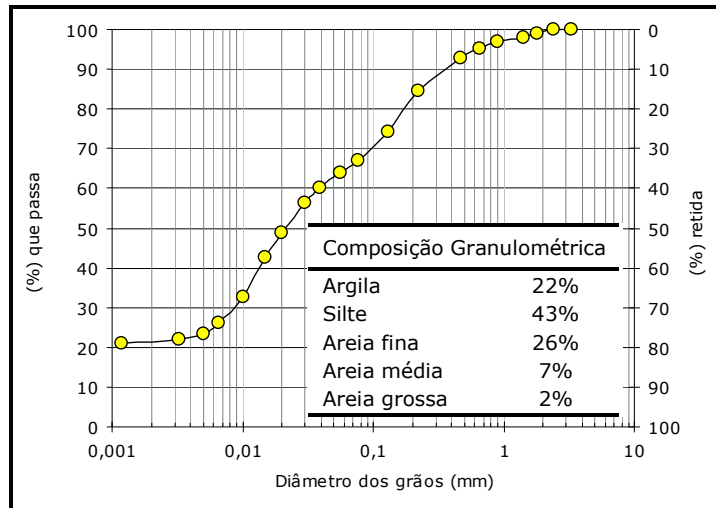


Figura 1: Curva granulométrica e composição granulométrica do solo.

2.2 Programa de ensaios

Para os ensaios de lixiviação em coluna foram adotados 10% e 20% de cimento em relação ao peso dos sólidos na densidade máxima seca obtida pelas curvas de compactação Proctor normal. Para cada teor de cimento Portland foram adotadas crescentes combinações de borra oleosa ácida nas quantidades de 0%, 2%, e 6% em relação ao peso do solo.

2.3 Métodos

As misturas foram realizadas manualmente em recipientes de aço inox e com auxílio de espátulas. Todos os materiais foram pesados com resolução de 0,01 gf. O processo de mistura seguiu a ordem apresentada pela equação 1.

$$\text{Mistura} = [(\text{solo} + \text{cimento}) + \text{contaminante}] + \text{água} \quad (1)$$

As amostras foram compactadas estaticamente no interior de um molde metálico de aço inox, de 10,0 cm de diâmetro e 30,0 cm de altura. O controle da densidade foi realizado monitorando a altura e o peso de cada camada. Ao final desta etapa uma amostra de material foi retirada para o controle da umidade. A cura dos corpos-de-prova foi de 3 dias.

Os ensaios de lixiviação em coluna basearam-se essencialmente nos procedimentos descritos pela ASTM D 4874 (ASTM, 1995). O equipamento utilizado nesta pesquisa, detalhado por Knop (2003), esta apresentado pela Figura 2.

Segundo a norma ASTM D 4874 (ASTM, 1995), a pressão aplicada deve ser tal a ponto de se obter um valor de líquido lixiviado de um a oito vezes o volume de vazios da amostra ensaiada. Assim sendo, pressurizou-se o lixiviante até a pressão de 275 kPa, resultando em um gradiente hidráulico máximo de aproximadamente 92.

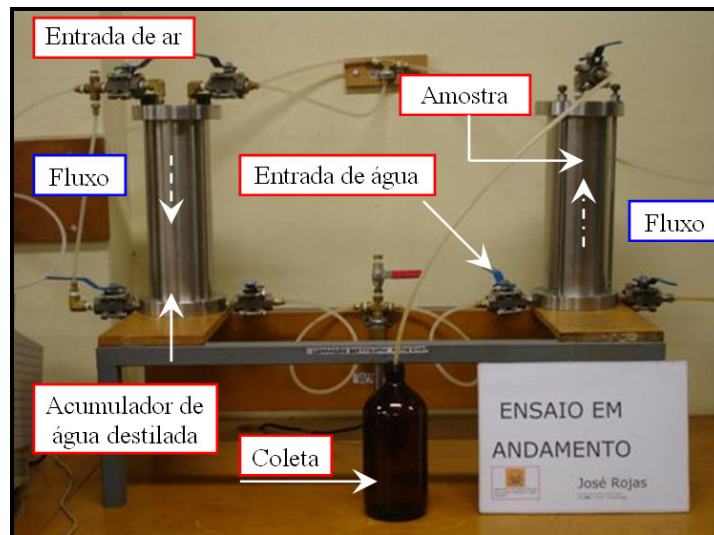


Figura 2: Equipamento de lixiviação em coluna – ENVIRONGEO/UFRGS.

O Quadro 1 apresenta os parâmetros analisados e suas respectivas metodologias, unidades e limites de detecção.

Parâmetro	Metodologia	Unidade	Limite de Detecção
Alumínio	Absorção atômica	mg/L	0,08
Cádmio	Absorção atômica	mg/L	0,002
Zinco	Absorção atômica	mg/L	0,02
Magnésio	Absorção atômica	mg/L	0,04
pH	pHmetro	----	0 - 14

Quadro 1: Metodologias, unidade e limites de detecção dos parâmetros analisados.

A água destilada percolada e coletada nos ensaios de lixiviação em coluna foram analisadas quimicamente seguindo metodologias preconizadas pela APHA (2005). As determinações destes parâmetros sempre foram feitas em duplicata.

3. Resultados

3.1 Ensaios de lixiviação em coluna

Foram realizados 7 ensaios de lixiviação em coluna, conforme os procedimentos descritos pela ASTM D 4870. O tempo de cura das amostras cimentadas foi de 3 dias. Uma amostra sem contaminação e sem agente cimentante foi submetida ao ensaio para a obtenção de uma amostra representativa do solo natural, neste artigo, chamada de amostra branca.

Com o objetivo de obter uma amostragem significativa de lixiviado, foi adotado que a coleta daria-se por encerrada a partir do momento em que o volume extraído ultrapassasse 1 vez o volume de vazios do corpo-de-prova.

Para cada ensaio de lixiviação em coluna obtiveram-se tempos diferentes de coleta, algumas amostras foram ensaiadas por até 17 dias. O Quadro 2 apresenta a quantidade de lixiviado coletado, a relação dos volumes de coleta e de vazios, e o tempo aproximado de coleta para cada amostra.

Amostra	Dosagem		Volume de vazios (cm ³)	Volume coletado (cm ³)	Relação volumes	Tempo de coleta (dias)
	Cimento (%)	Borra (%)				
Branca	0	0	775,29	801,25	1,033	04
Lix 01	0	2	729,45	752,23	1,031	13
Lix 02	0	6	665,05	702,28	1,056	17
Lix 03	10	2	825,73	879,58	1,065	06
Lix 04	10	6	768,79	821,89	1,069	04
Lix 05	20	2	853,92	875,56	1,025	05
Lix 06	20	6	801,24	832,47	1,039	02

Quadro 2: Dados referentes aos ensaios e coletas do lixiviado.

A Figura 3 permite a visualização das amostras coletadas para a determinação do pH. É possível verificar que com a adição e aumento do teor de cimento em amostras com 6% de borra oleosa ácida, há um clareamento do lixiviado, enquanto que o líquido coletado na amostra natural não apresentou mudanças significativas na sua coloração.

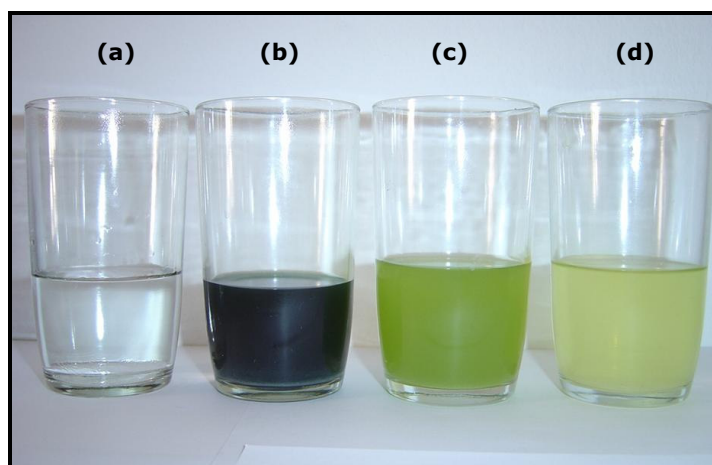


Figura 3: Aspecto visual do lixiviado: (a) amostra natural, (b) 6% de borra oleosa ácida, (c) 6% de borra oleosa ácida + 10% de cimento, (d) 6% de borra oleosa ácida + 20% de cimento.

Através da Figura 4 (a), (b), (c) e (d) é possível observar que a concentração de metais pesados e o pH do lixiviado estão relacionados com a quantidade de borra oleosa ácida e o teor de cimento (CPO) nas amostras.

Como níveis de referência utilizaram-se os teores obtidos a partir do lixiviado da amostra representativa do solo natural, chamada de amostra branca, estes níveis foram utilizados como balizadores para a interpretação dos dados obtidos. Conjuntamente, comparam-se os valores de intervenção para águas subterrâneas estabelecida pela CETESB (2001).

Observa-se através da Figura 4 que as amostras com 0% de cimento encontram-se com pH entre 0 e 2, as amostras com 10% de cimento apresentam-se com pH entre 10 e 12, já nas amostras encapsuladas com 20% de cimento o pH apresentou valores superiores a 12.

O cimento Portland, como esperado, alterou o pH do lixiviado. Por este motivo possivelmente ocorre o processo de precipitação, tornando os metais pesados menos solúveis, sendo que os hidróxidos, óxidos, carbonatos e fosfatos de alguns metais precipitam em condições alcalinas.

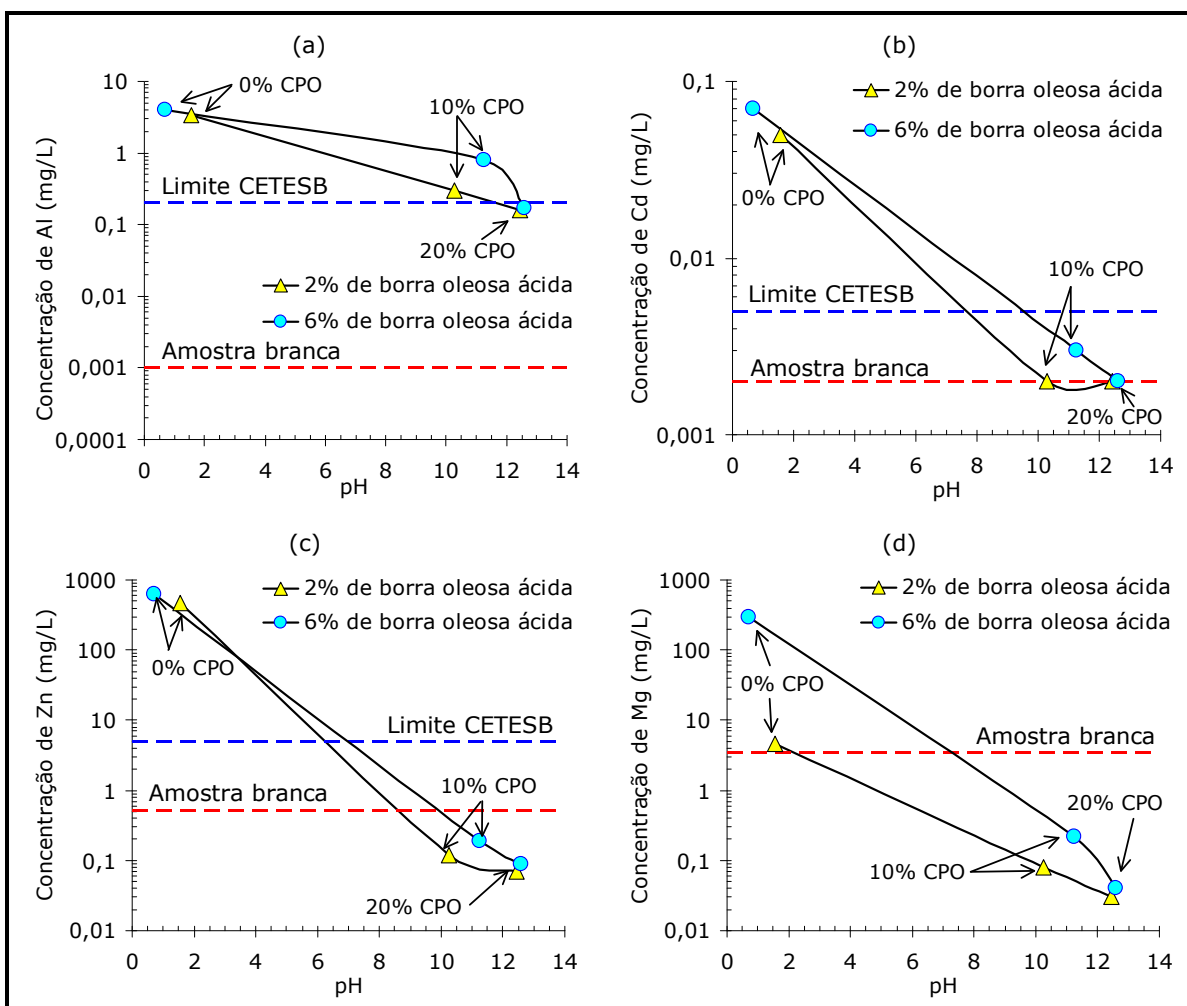


Figura 4: Concentração de metais pesados versus pH em amostras contaminadas e encapsuladas: (a) alumínio, (b) cádmio, (c) zinco, (d) magnésio.

Nota-se que o cádmio, após o tratamento, não foi detectado ou está abaixo dos limites de detecção do método utilizado. Segundo McLean e Bledsoe (1992), isso ocorre porque o cádmio para valores de pH maiores que 6,0 é adsorvido pelo solo ou é precipitado.

3.2 Avaliação da redução de contaminante

A avaliação da redução de poluentes devido ao processo de encapsulamento do contaminante borra oleosa ácida presente no solo foi realizada com base nos resultados das análises químicas dos ensaios de

lixiviação em coluna, calculando a porcentagem de redução de poluentes disponíveis para a lixiviação antes e após o tratamento. A porcentagem de redução ou taxa de redução, foi calculada através da equação 2, sugerida por (Lagrega *et al.*, 2001).

$$\text{Taxa de Redução} = \frac{(\text{CNT} - \text{CT})}{(\text{CNT})} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

CNT = Concentração do parâmetro não tratado

CT = Concentração do parâmetro tratado

A elevada taxa de redução implica em resultados satisfatórios do processo de encapsulamento. O Quadro 3 apresenta as taxas de redução calculadas para as amostras contaminadas e tratadas com 10% e 20% de cimento, comparadas com as amostras com a mesma quantidade de contaminante, porém sem a adição de cimento.

Parâmetro	Taxa de Redução (%)			
	10% de cimento 2% de Borra	20% de cimento 2% de Borra	10% de cimento 6% de Borra	20% de cimento 6% de Borra
Alumínio	91,18	95,29	80,25	95,80
Cádmio	96,00	100,00	95,71	100,0
Zinco	99,97	99,99	99,97	99,99
Magnésio	98,29	99,36	99,93	99,99

Quadro 3: Taxas de redução do solo contaminado com borra oleosa ácida e encapsulado.

Observa-se que as amostras contaminadas com borra oleosa ácida e encapsuladas com 10% e 20% de cimento apresentaram bons índices de redução, praticamente todos acima de 90%, somente o alumínio apresentou um índice mais baixo, próximo a 80% para 10% de cimento. Quando comparados os teores de cimento, é possível observar que as amostras contendo 20% de cimento apresentam maior capacidade de redução de poluentes que as amostras encapsuladas com 10% de cimento.

4. Conclusões

A partir dos ensaios realizados e apresentados neste artigo foram estabelecidas as seguintes conclusões e considerações:

- Quanto maior a quantidade de cimento, maior o pH do lixiviado e menor a concentração de metais pesados em amostras contaminadas por 2% e 6% de borra oleosa ácida. Sendo o principal motivo da diminuição da concentração destes poluentes no lixiviado o processo de precipitação e/ou absorção devido ao elevado pH do meio.

- A partir do cálculo da taxa de redução dos poluentes pode-se confirmar que a adição de cimento Portland mostrou-se eficaz na redução dos metais pesados.
- O equipamento de lixiviação em coluna permite a realização de ensaios para diversos tipos de solos, contaminantes e encapsulantes, mostrando ser uma eficiente ferramenta para a análise da eficiência da técnica de remediação por encapsulamento.

Referências

- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1995. *Standard test method for leaching solid material in a column apparatus: D 4874*. Philadelphia, Standars Worlwide, 8 p.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21ª ed., Baltimore, Water Environment Federation, 364 p.
- COCKE, D.L. 1990. The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidificatins/stabilization systems. *Journal of Hazardous Materials*, **24**:231-253.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. Diário Oficial do Estado de São Paulo. São Paulo, Claudio Darwin Alonso, 232 p.
- HEINECK, K.S.; CONSOLI, N.C.; CRUZ, R.C.; KNOP, A. 2007. Encapsulamento de um solo contaminado por óleo diesel. *Revista Geotecnia*, **110**:3-17.
- KNOP, A. 2003. *Encapsulamento de solo contaminado por hidrocarboneto*. Porto Alegre, RS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 80 p.
- LAGREGA, M.D.; BUCKINGHAM P.L.; EVANS, J.C. 2001. *Hazardous waste management and environmental resources management*. 2ª ed., Sigapore, McGraw-Hill, 1157 p.
- LIN, X.D.; POON, C.S.; SUN, H.; LO, I.M.C; KIRK, D.W. 2001. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials*. **A82**:215-230.
- MAYERS, T.E; EAPPI, M.E. 1992. *Laboratory evaluation of stabilization/solidification technology for reducing the mobility of heavy metals in new Bedford harbor superfund site sediments stabilization of hazardous radioactive and mixed wastes*. 2ª ed., Philadelphia, ASTM publication, 304 p.
- MCLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. 1992. *Behavior of metals in soils*. (EPA/540/S-92/018). Washington, D.C., U.S. Environmental Protection Agency, 24 p.
- OLIVEIRA, D.M.; CASTILHOS Jr.; MEIOTELLO, E. 2003. Avaliação da solidificação/estabilização de borras oleosas utilizando caulinita e vermiculita como materiais adsorventes. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville, 2003. *Anais...* Joinville, 2003, 12 p.
- ROJAS, J.W.J. 2007. Estudo de remediação de solo contaminado por borra oleosa ácida utilizando a técnica de encapsulamento. Porto Alegre, RS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 150 p.

ROJAS, J.W.J.; HEINECK, K.S.; CONSOLI, N.C. 2008. Análises do comportamento físico de um solo contaminado por borra oleosa ácida e encapsulado com cimento Portland. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, **13**(2):227-225.

STEGEMANN, J.A.; BUENFELD, N.R. 2002. Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. *Journal of Hazardous Materials*. **B90**:169-188.

WILES, C.C. 1987. A review of solidification/stabilization technology. *Journal of Hazardous Materials*, **14**:5-21.

USACE - U.S ARMY CORPS OF ENGINEERS. 1995. Tractability studies for solidification/stabilization of contaminated material. Technical Letter N° 1110-1-158. Washington, EPA, 86 p.

Submissão: 28/10/2008
Aceite: 30/03/2009