Considerações sobre Tecnologias de Reabilitação de Solos Contaminados

ANTÓNIO M. A. FIÚZA
Prof. Catedrático, Coordenador Científico do Centro de Investigação em Geo-Ambiente e Recursos (CIGAR), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto
afiuza@fe.up.pt

As consequências na saúde pública derivadas da existência de solos contaminados foram reconhecidas desde os finais dos anos 70 do século XX originando a criação de legislação específica na maior parte dos países desenvolvidos. Desde então, e especialmente nos últimos 15 anos, desenvolveu-se uma panóplia de tecnologias susceptíveis de aplicação a contaminações de diferente composição química, localizadas em vários tipos de solo e a diferentes profundidades. Referem-se as tecnologias mais utilizadas, o seu campo de aplicação e por vezes expõem-se os efeitos perversos potenciais que podem originar. O projecto da reabilitação de solos e aquíferos exige a participação de equipas com conhecimentos multi-disciplinares profundos.

INTRODUÇÃO

Passaram já 30 anos desde que o primeiro grande desastre ambiental motivado pela contaminação de solos com produtos tóxicos e cancerígenos, Love Canal, na fronteira americano-canadiana, foi reconhecido pelas entidades oficiais ao mais alto nível, pelo próprio Presidente Jimmy Carter, que declarou o estado de emergência federal para a zona. Pela primeira vez as autoridades públicas viram-se obrigadas a reconhecer que as deformações de nascença que afectaram 56% das crianças nascidas na zona, que os casos excessivos de leucemia e de outras formas de cancro, eram consequência directa da contaminação de um solo utilizado durante anos pela indústria química como local de armazenamento de resíduos e de derrame de efluentes. E, no entanto, tantas outras contaminações de solos tinham ocorrido anteriormente em todo o mundo sem que ninguém questionasse as práticas industriais incorrectas de então. E, se em grande parte dos países industrializados essas práticas agrícolas e industriais se tornaram proibidas e os solos contaminados começaram a ser reabilitados, ainda hoje, apenas na China [1] existem 100 000 km^2 de solos contaminados, a que se adiciona cerca de 32,5 milhões de km^2 que são irrigados com água contaminada, conduzindo a uma produção anual de cerca de 12 milhões de toneladas de cereais contaminados especialmente por metais pesados.

O SOLO – RECURSO NÃO RENOVÁVEL NO IMEDIATO

Podemos definir o solo como um recurso não renovável à escala de milhares anos formado por produtos da decomposição química, física e biológica da crusta, distinto dos sedimentos, e contendo uma componente biológica que pode servir de suporte da vida vegetal. É a interface entre a litosfera, a atmosfera e a biosfera, o que lhe confere propriedades complexas e únicas. A sua natureza multi-fásica determina o modo como os contaminantes se repartem por cada fase, ou sub-compartimento, e condiciona a selecção das tecnologias aplicáveis a cada tipo de contaminação. Podemos distinguir no solo uma fase sólida, constituída por uma fracção inorgânica (produtos minerais resultantes da erosão da crusta) e por uma fracção orgânica (materiais resultantes da decomposição da matéria vegetal e animal), uma fracção líquida aquosa enriquecida em compostos minerais, uma fracção gasosa constituída por ar rarefeito em oxigénio e enriquecido em dióxido de carbono e finalmente e

ainda uma componente biológica constituída por milhões de micro-organismos das mais variadas espécies e estirpes. A maior parte das vezes os contaminantes são introduzidos no subsolo a partir de derrames de soluções líquidas. Estes compostos são transportados por advecção, inicialmente em direcções subverticais na zona de infiltração, e posteriormente em direcções sub-horizontais na zona saturada, e ainda por dispersão hidrodinâmica e por difusão. Durante o transporte poderão ocorrer fenómenos de retardação, de atenuação e de incremento da mobilidade. Entre os primeiros salientam-se a sorção, que ocorre preferencialmente na fracção húmica do solo, a permuta iónica, que ocorre preferencialmente na fracção argilosa, a precipitação e a filtração. São reacções reversíveis responsáveis pelo aprisionamento temporário dos contaminantes no subsolo. Nos fenómenos de atenuação referimos reacções de oxidação-redução inorgânica, reacções de oxidação-redução orgânica ou biodegradação, hidrólise e volatilização. Podem ocorrer fenómenos de incremento da mobilidade do contaminante através de reacções de co-solvatação, ionização, dissolução, complexação e partilha entre fases. É dentro dos poros que se encontra a maior parte das superfícies colóidais inorgânica e orgânica. Portanto os processos de retardação e atenuação ocorrem a uma micro-escala. Estes processos dependem essencialmente do transporte da água dentro dos agregados de modo a alcançarem as superfícies internas. O diâmetro efectivo dos poros dentro de uma estrutura mineralógica cristalina varia entre 100 a 1000 nm, restringindo severamente a advecção da água subterrânea e limitando o transporte de contaminantes entre agregados por difusão molecular. O modo como o contaminante se distribui entre diferentes fases do solo, que depende não só das suas propriedades físicas e químicas, mas também das propriedades do solo (matéria orgânica, textura, etc...) condiciona a selecção da tecnologia de reabilitação aplicável.

Tecnologias *in-situ* versus tecnologias *ex-situ*

Podemos classificar as tecnologias de reabilitação de solos contaminados em dois grandes grupos: as tecnologias *in-situ*, implementadas directamente no local contaminado sem escavação do solo, e as tecnologias *ex-situ*, com remoção do solo e seu tratamento numa instalação construída à superfície. O primeiro grupo de tecnologias – ventilação do solo (*soil vapour extraction* ou *soil venting*), bioventilação (*bioventing*), *air-sparging*, *bio-sparging*, bio-reabilitação *in-situ* (*in-situ bioremediation*), *soil flushing*, fito-reabilitação, etc. – apresenta vantagens económicas nítidas ao suprimir o custo da remoção dos solos e do seu armazenamento, evitando simultaneamente a exposição à contaminação dos trabalhadores envolvidos nessas operações. Apresentam como inconveniente potencial, quando o projecto é deficiente e a monitorização mal planeada, a possibilidade de criarem efeitos ambientais perversos, podendo contribuir para um alastramento da contaminação. Assim, o projecto de aplicação das tecnologias *in-situ* exige sempre a realização de ensaios à escala piloto, o que é dispensável e supérfluo no outro grupo de tecnologias. O sucesso da aplicação das tecnologias *in-situ* resulta de uma compreensão profunda da geologia do subsolo e da sua hidrogeologia. A caracterização deve ser feita utilizando não só os métodos geofísicos indirectos mas também realizando sondagens com recuperação de carotes, para observação detalhada da estratigrafia, e testes hidrogeológicos para estimativa dos parâmetros de transporte. Deve-se utilizar essa informação para construir um modelo estratigráfico do subsolo e obter, através da geo-estatística, a distribuição especial das concentrações do contaminante. A utilização de *software* de simulação do transporte e destino de contaminantes no subsolo é imprescindível para se projectar algumas das tecnologias *in-situ* (por exemplo a bio-reabilitação *in-situ* e a atenuação natural).

Uma parte das tecnologias *ex-situ* (dessorção térmica, lavagem de solos, extracção química *off-site*,...) exigem, para além dos custos da escavação, investimentos vultuosos em instalações industriais de tratamento que só se justificam para volumes de solo extremamente elevados ou construindo instalações móveis que serão deslocadas de local para local. Só assim é possível amortizar os custos de capital obtendo-se um custo unitário competitivo para o solo tratado. Constituem excepções a esta regra as técnicas agrárias (*landfarming*) e as eiras biológicas (*bio-piles*).

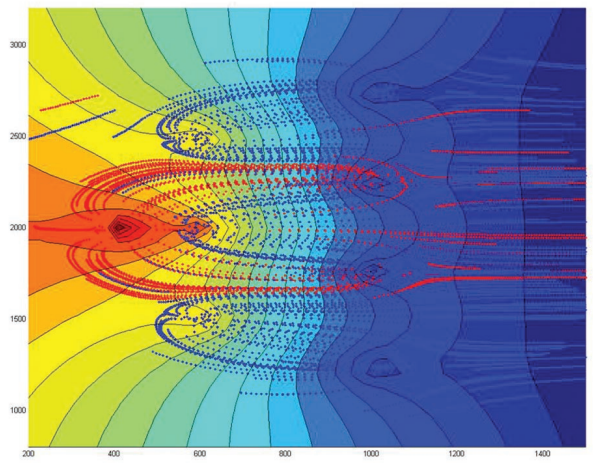
Localização da Contaminação

Outro factor relevante condicionador da selecção da tecnologia apropriada é a localização da contaminação no subsolo relativamente ao nível freático (na zona de infiltração, na zona saturada, na franja de capilaridade ou simultaneamente em mais do que uma zona), bem como a própria profundidade absoluta da sua localização. As localizações profundas, ou na zona saturada, praticamente inviabilizam a aplicação de tecnologias *ex-situ*. Nas tecnologias *in-situ* existe uma grande variedade de alternativas para contaminações localizadas na zona não saturada do subsolo – ventilação, bio-ventilação, fito-reabilitação, electrocinética, etc. O leque disponível para contaminações na água subterrânea é igualmente elevado (*air sparging*, *biosparging*, bio-reabilitação *in-situ*, atenuação natural, tratamento químico *in-situ*, electrocinética, ...). Quando a contaminação abrange simultaneamente as três zonas do solo ou se utiliza uma combinação de tecnologias (por exemplo *bio-sparging* associada a bio-ventilação) ou a extracção em fase múltipla (*dual phase extraction*). Esta tecnologia numa das suas variantes, a da bombagem simples, é também uma das raras opções aplicáveis a solos argilosos impermeáveis (com permeabilidades entre 10^{-9} e 10^{-12} cm^2).

Princípios de fundamentação das tecnologias

Podemos classificar as tecnologias utilizadas na reabilitação de solos contaminados em quatro grandes classes, considerando a sua fundamentação conceptual: tecnologias físicas, térmicas, químicas e biológicas. Algumas ainda apresentam uma concepção mista.

FIGURA 1 - Simulação do percurso da água subterrânea para uma dada configuração e condições operatórias dos furos de injecção e de captação (*software* desenvolvido pelo autor).



Tecnologias Físicas

Dentro das tecnologias físicas as mais utilizadas são a ventilação do solo, o arrastamento *in-situ* (*air sparging*), a extracção multi-fásica, a electrocinética, a lavagem de solos e o arrastamento por ar (*air stripping*). Na ventilação do solo aplica-se uma fonte de vácuo à matriz do solo, criando-se um gradiente de pressão que originará o movimento do ar na direcção dos furos de extracção, volatilizando os COV e COSV[1]. É mais eficiente quando aplicada a compostos leves (mais voláteis) tais como constituintes da gasolina. O diesel, os óleos de aquecimento e o querosene, sendo menos voláteis que a gasolina, não são tratáveis eficientemente por esta tecnologia mas podem sê-lo por bio-ventilação. O arrastamento *in-situ* fundamenta-se na injecção de ar na zona saturada, criando bolhas de ar que se elevam e permitindo assim a transferência dos hidrocarbonetos dissolvidos para a fase gasosa por volatilização. A zona de infiltração é simultaneamente submetida a ventilação com furos de extracção de ar que arrastarão os contaminantes volatilizados para o exterior. A extracção multi-fásica é uma tecnologia *in-situ* que se baseia na extracção simultânea da água subterrânea, de compostos orgânicos livres e de vapores de hidrocarbonetos, ou utilizando apenas uma poderosa fonte de vácuo, com ou sem bombagem simultânea das fases líquidas. O sistema pode ser utilizado na remoção de fases orgânicas livres, não solubilizadas, quer na zona de infiltração, quer na zona saturada. A electrocinética é uma tecnologia *in-situ* que se fundamenta na aplicação de correntes eléctricas de baixa densidade entre eléctrodos colocados no solo, mobilizando os contaminantes existentes numa forma iónica. Utiliza-se na remoção de metais pesados ou compostos orgânicos polares em solos de baixa permeabilidade, lamas ou sedimentos marinhos. Pode assumir inúmeras variantes.

[1] COV e COSV acrónimos para compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis.

A lavagem de solos é uma tecnologia aplicável a solos escavados que utiliza separações físicas, especialmente separações granulométricas, para remover contaminantes orgânicos, inorgânicos e radioactivos, uma vez que estes se concentram nas fracções argilosa e orgânica, estando as partículas grossas naturalmente descontaminadas. É um pré-tratamento que reduz o volume dos solos contaminados que serão posteriormente tratados por processos específicos. O arrastamento por ar, que é uma tecnologia utilizada no tratamento de compostos orgânicos voláteis existentes na água subterrânea, fundamenta-se na criação de uma contra-corrente entre o débito da fase aquosa contaminada e um débito largamente superior de ar, criando-se um contacto íntimo entre as duas fases, numa coluna com empacotamento, havendo uma transferência do contaminante da fase líquida para a gasosa.

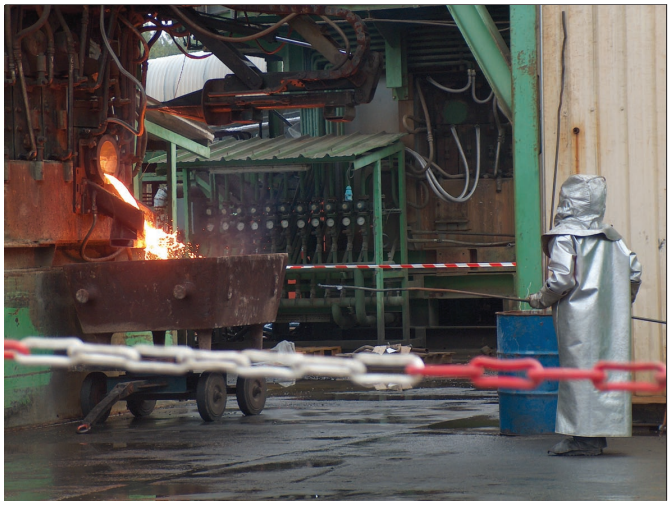
Tecnologias Térmica

As principais tecnologias térmicas são a dessorção térmica a baixa temperatura e a destruição térmica. A primeira baseia-se no facto que a pressão de vapor aumenta exponencialmente com a temperatura, de acordo com a expressão de Clausis-Clapeyron. Os solos são aquecidos a uma temperatura suficiente para originar a dessorção dos compostos orgânicos do solo e a sua volatilização, transferindo-os para uma fase gasosa; nesta primeira fase (dessorção) impede-se a combustão dos contaminantes que serão posteriormente destruídos numa câmara de combustão autónoma para a fase gasosa. Os processos de destruição térmica são variados. Podemos referir como mais relevantes a RCBI [2] (*Rotary Cascading Bed Incineration*), a oxidação catalítica, o processo "*Eco Logic*", a destruição com vitrificação por aplicação de plasmas a elevadas temperaturas.

Tecnologias Químicas

As tecnologias químicas são muito menos utilizadas. Referimos como principais as seguintes: a mobilização química in-situ (*soil flushing*), a oxidação ou a redução in-situ, a extracção química *off-site* e a extracção por fluidos super-críticos. No *soil flushing* utiliza-se água ou uma solução aquosa injectada a partir da superfície para dissolver e transportar para a zona saturada os contaminantes do solo existentes na zona de infiltração. As soluções de lixiviação resultantes são recuperadas por bombagem da água subterrânea do aquífero por intermédio de bombas localizadas a jusante do local em reabilitação. É uma tecnologia especialmente utilizada na remoção de metais pesados, como o Cr(VI), o Pb e radioactivos. O tratamento químico *in-situ* é um conjunto de tecnologias que têm comum o facto de se introduzir a montante do local contaminado, um reagente químico no seio do aquífero, onde reage com o contaminante transformando-o numa forma inócua e bombeando um determinado caudal de água a jusante. A variante oxidação química *in-situ* utiliza-se especialmente para compostos orgânicos halogenados, sendo o permanganato de sódio, o reagente de Fenton ou o persulfato de sódio os oxidantes mais vulgares. Na variante redução química *in-situ* o ferro nano-particulado constitui o reagente mais utilizado. Na extracção super-crítica os compostos orgânicos presentes nos solos, nos sedimentos, ou na água, são dissolvidos no fluido super-crítico em condições de temperatura e pressão elevadas, sendo depois libertados do fluido por abaixamento da temperatura e/ou da pressão. Os processos mais utilizados são a oxidação por água crítica ou a extracção por CO_2 super-crítico.

FIGURA 2 - Destruição Térmica por Plasma (foto do autor).



Tecnologias Biológicas

As tecnologias biológicas têm uma grande aceitação devido ao seu baixo custo relativo. As mais utilizadas são a bio-ventilação, o bio-arrastamento *in-situ*, as técnicas agrárias, as eiras biológicas, a atenuação natural, a biodegradação *in-situ* e a fito-reabilitação. A bio-ventilação e o *bio-sparging* são tecnologias idênticas à ventilação e ao *sparging* mas em que se ou utilizam pressões de vazio muito inferior ou uma densidade de bolhas de ar também inferior. O objectivo deixa de ser a volatilização e passa a ser a introdução de oxigénio no subsolo em quantidades suficientes às requeridas pela biodegradação aeróbia executada pelas bactérias heterotróficas. As técnicas agrárias consistem no espalhamento dos solos contaminados em eiras de pequena altura, estimulando-se a actividade dos microrganismos aeróbios no solo contaminado através de um arejamento, da adição de nutrientes e de um controlo efectivo da humidade. O aumento da actividade microbiana vai-se traduzir na degradação dos compostos orgânicos adsorvidos através dos mecanismos respiratórios das bactérias. As eiras biológicas são idênticas mas o mecanismo de introdução de oxigénio é

distinto: uma rede de tubos perfurados colocados na base da eira. A atenuação natural, também designada por bio-reabilitação intrínseca, é uma alternativa passiva de reabilitação em que se pretende utilizar os processos naturais de degradação e de dissipação dos contaminantes de origem petrolífera que ocorrem no solo e na água subterrânea. Os processos mais vulgares de atenuação são as degradações aeróbias e anaeróbias, a dispersão, a volatilização e a adsorção. Dentro destes, a biodegradação (simultaneamente aeróbia e anaeróbia) é geralmente o mais importante. Esta opção, validada apenas em condições muito específicas, exige uma monitorização densa, bem planeada, durante dezenas de anos. A bio-reabilitação *in-situ* (*in-situ bioremediation*), na sua variante típica aeróbia, envolve a captação da água a jusante do local contaminado, a adição directa ou indirecta de oxigénio e de nutrientes, realizada à superfície e a posterior injecção da água a montante do mesmo local. Por um lado disponibiliza-se o oxigénio necessário à acção de degradação das bactérias heterotróficas aeróbias e por lado incrementa-se o gradiente hidráulico aumentando assim a velocidade de circulação da água subterrânea entre as zonas de injecção e de captação. A aplicação desta tecnologia exige uma compreensão profunda da hidrogeologia do local e a utilização de *software* especializado de simulação para projectar os locais de implementação dos furos de injecção e de captação bem como os respectivos caudais. A fito-reabilitação é o conjunto de tecnologias que utilizam plantas para remover, conter ou transformar contaminantes numa forma ambientalmente inócua. É uma tecnologia emergente que apenas pode ser utilizada para contaminações muito superficiais, na zona da rizosfera, e com efeitos perversos potenciais elevados. Tem inúmeras variantes tais como a fito-extracção, a rizo-filtração, a fito-estabilização, a rizo-degradação, a fito-degradação, a fito-volatilização, a cobertura vegetal por evapotranspiração e o corredor vegetal ribeirinho.

Algumas Tecnologias Emergentes

Entre as tecnologias emergentes referimos, numa lista não exaustiva, a biodegradação anaeróbia *in-situ*, a destoxificação do solo por energia solar, o *Fluidized Bed Cyclonic Agglomerating Incinerator*, o sistema híbrido de leito fluidizado e sistemas de concepção metalúrgica como o processo de oxidação por sais fundidos.

CONCLUSÕES

A quase totalidade dos países desenvolvidos tem legislação sobre as concentrações de contaminantes permissíveis nos solos de acordo com a sua utilização ou localização específica. Normalmente está-lhe associada a legislação sobre as concentrações admissíveis na água subterrânea. Portugal é uma excepção a esta regra. Não se prevê a criação de uma legislação comunitária, dadas as profundas diferenças entre as concepções legislativas actualmente em vigor, variando da filosofia da multi-utilização do solo (casos da legislação holandesa) à da especificidade da utilização (Reino Unido e Alemanha). No entanto, entrarão em vigor a curto prazo directivas comunitárias sobre concentrações permissíveis para a água subterrânea que são indissociáveis das existentes no solo. Assim há que rever com urgência esta postura. Só na Alemanha e de acordo com dados do *Umweltbundesamt* de 2000, havia 362 689 locais para reabilitar, apesar de ser o país na Europa que mais reabilitações foram efectuadas. Existe uma elevada panóplia de tecnologias disponíveis e comprovadas para reabilitação de solos. A selecção da tecnologia mais apropriada e do seu projecto não é uma tarefa fácil exigindo equipas multi-disciplinares com formação adequada e a realização de testes à escala piloto. TA

[1] Xu Qi, *Facing up to "invisible pollution"*, China Environmental Times, December 28, 2006.
[2] Richard Magee, James Cudahy, Francis Holm, *"Innovative Site Remediation Technology – Thermal Destruction"*, editado por William Anderson, 1994.