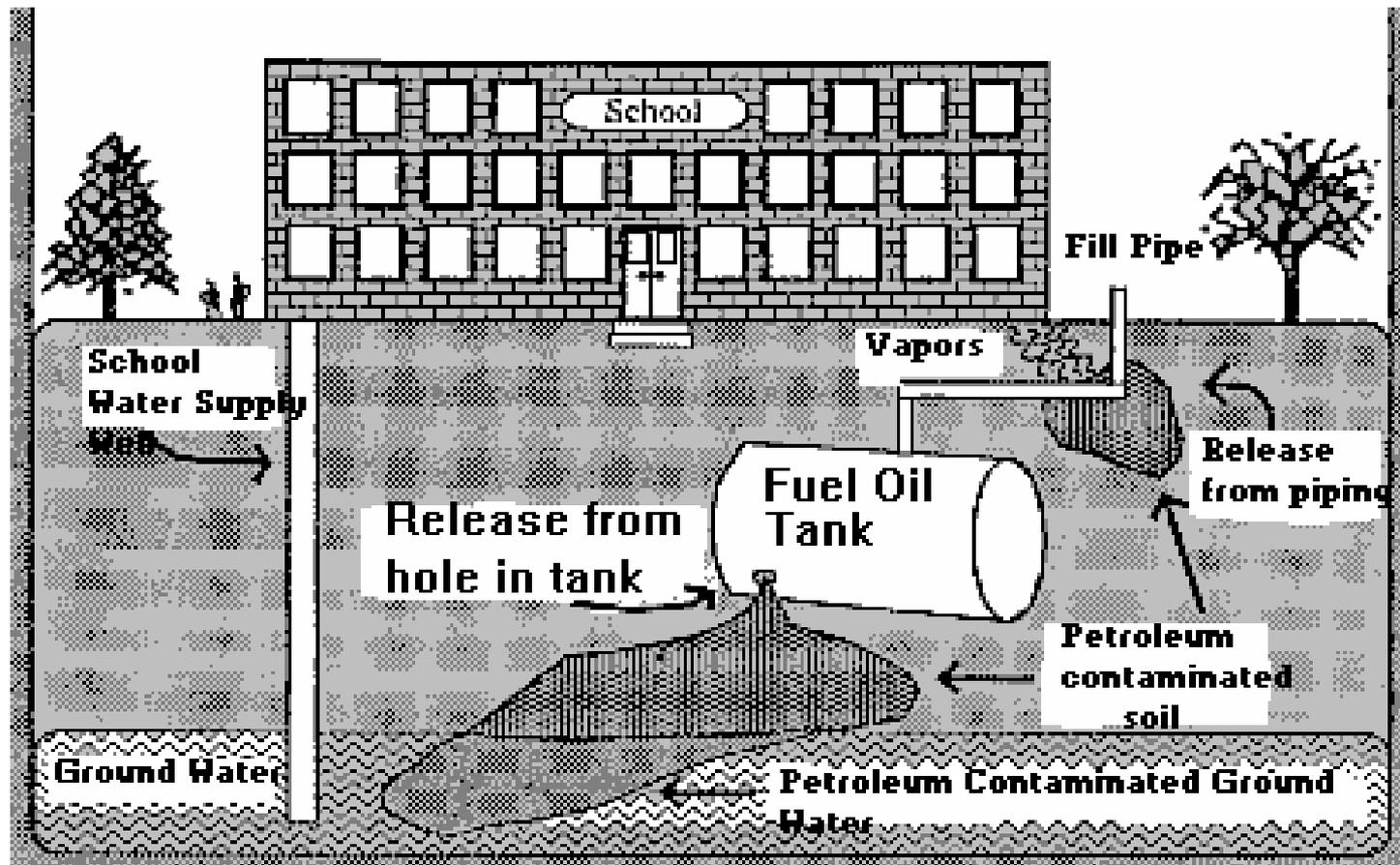


RECUPERAÇÃO/TRATAMENTO DE SOLOS



4ª PARTE: RECUPERAÇÃO/TRATAMENTO DE SOLOS

Índice de conteúdos:

- Abordagem das diferentes estratégias utilizadas na reabilitação de áreas com solos contaminados:
 - confinamento/isolamento da área contaminada,
 - descontaminação sem recurso à escavação (*in situ*),
 - descontaminação com recurso à escavação do solo (*ex situ*),
 - tratamento no local (*on-site*) ou
 - tratamento numa estação de tratamento afastada do local contaminado (*off-site*).
- Tecnologias de tratamento de solos: métodos físicos, métodos químicos, métodos térmicos, métodos de solidificação/estabilização e métodos biológicos.



CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS

Pode considerar-se que existem dois grandes grupos de técnicas de descontaminação/tratamento de solos:

- 1) TÉCNICAS CONSTRUTIVAS:** que envolvem técnicas convencionais de engenharia civil com o objectivo de promover a remoção ou a contenção das fontes de contaminação, ou bloquear as vias através das quais os contaminantes poderão alcançar potenciais alvos de interesse.
- 2) TÉCNICAS PROCESSUAIS:** que utilizam processos físicos, químicos e biológicos específicos para remover, destruir ou modificar os poluentes.

Em rigor, **as técnicas construtivas não podem considerar-se técnicas de tratamento**, uma vez que não há qualquer alteração no que respeita à contaminação existente.

TÉCNICAS CONSTRUTIVAS

As técnicas construtivas podem subdividir-se em três grandes classes:

- i) **ESCAVAÇÃO E REMOÇÃO** dos solos contaminados;
- ii) **CONTENÇÃO FÍSICA DOS SOLOS CONTAMINADOS**, através da aplicação de materiais de cobertura e de barreiras no interior do solo e substrato geológico;
- iii) **CONTROLO HIDRÁULICO**, que pode ser usado como suporte das técnicas (i) e/ou (ii), como técnica principal de controlo da contaminação, ou, especificamente, para o tratamento de águas superficiais ou subterrâneas.

Estas técnicas são relativamente **insensíveis**, quer **a variações** da concentração e tipo de poluentes presente, quer às características específicas do meio contaminado a tratar, pelo que, a sua **aplicação é bastante abrangente**.

São técnicas já bem conhecidas no domínio da geotécnia e engenharia civil, e as instalações e equipamentos requeridos para a aplicação encontram-se **facilmente disponíveis**.

TÉCNICAS CONSTRUTIVAS (Cont.)

Contudo, apresentam algumas **LIMITAÇÕES**, tais como:

- ✓ A escavação pode implicar alguns **impactes em termos ambientais** e de saúde pública;
- ✓ Os sistemas de contenção **não reduzem nem o volume** nem a **perigosidade** dos materiais contaminados,
- ✓ Têm uma **vida útil limitada** e a sua eficiência tende a diminuir ao longo do tempo

Devido às incertezas associadas ao desenho, construção e segurança a longo prazo das **estruturas de contenção física**, em zonas com elevados níveis de contaminação, **só como último recurso é que se recomenda a sua utilização sem outra tecnologia de tratamento.**

Por isso mesmo, **as técnicas construtivas** são muitas vezes utilizados em conjunto com as **técnicas processuais**.

TÉCNICAS CONSTRUTIVAS (Cont.)

ESCAVAÇÃO, TRANSPORTE E DEPOSIÇÃO EM ATERRO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS PERIGOSOS (SEM TRATAMENTO)



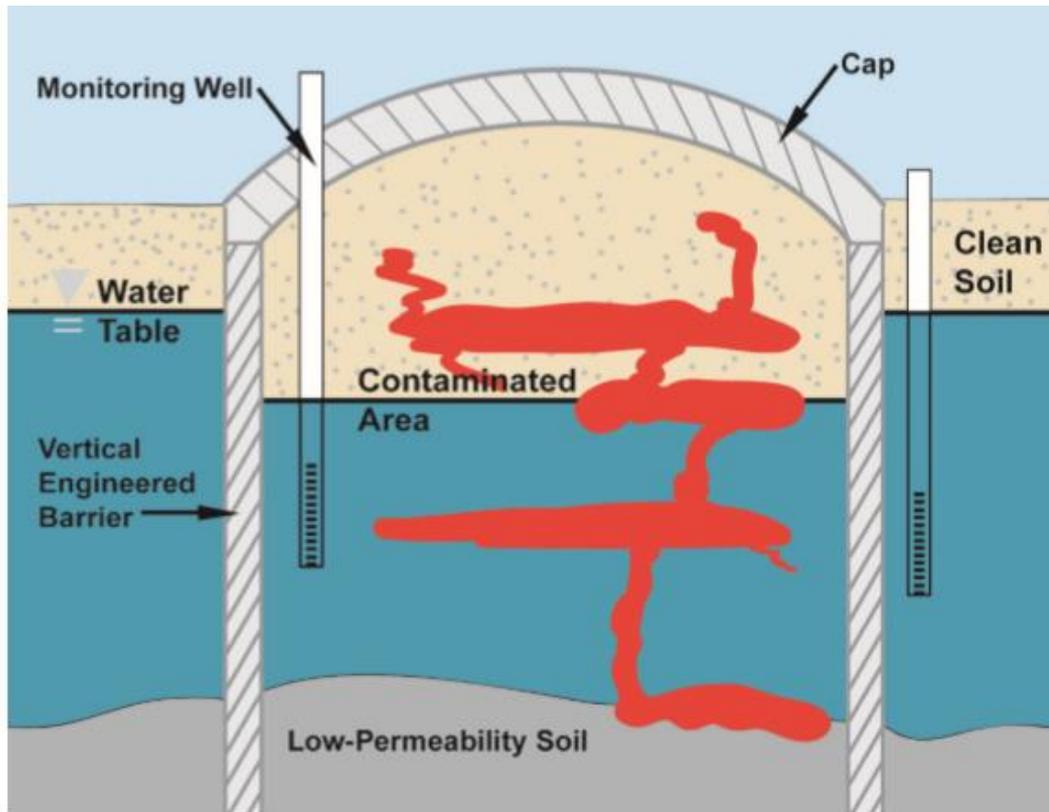
- Solução cara;
- Com elevados impactes ambientais no local escavado;
- Não elimina nem reduz a perigosidade do contaminante;
- Sem certezas de segurança a longo prazo.



- Rápida
- Eficaz a remover a contaminação do local afetado.

TÉCNICAS CONSTRUTIVAS (Cont.)

CONSTRUÇÃO DE BARREIRAS VERTICAIS PARA CONTENÇÃO DE SOLOS



Barreira construída no subsolo para contenção de solo ou de água subterrânea contaminada.

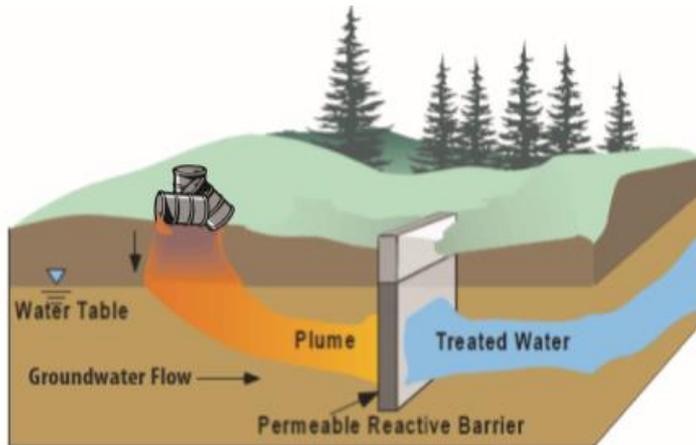
Impede que a água subterrânea contaminada possa atingir captações de água.

Isola o solo contaminando, impedindo o alargamento da área contaminada.

FONTE: https://clu-in.org/download/Citizens/a_citizens_guide_to_vertical_engineered_barriers.pdf

TÉCNICAS CONSTRUTIVAS (Cont.)

CONSTRUÇÃO DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS



Ao contrário das anteriores, estas barreiras são permeáveis e são construídas com materiais que permitem o **tratamento da água subterrânea..**

Uma barreira é escavada, e cheia com um material adequado para o **tratamento do contaminante que afeta a água subterrânea**, reagindo com ele e retendo-o ou transformando-o de alguma forma (e.g. ferro, calcário, carvão, ou mesmo uma camada de material orgânico).

FONTE: https://clu-in.org/download/Citizens/a_citizens_guide_to_permeable_reactive_barriers.pdf

TÉCNICAS CONSTRUTIVAS (Cont.)

Um exemplo prático de aplicação de técnicas construtivas neste domínio, é o esquema de **Recuperação Hidrológico-Ambiental da Área Mineira de Aljustrel**, realizada pela **EDM** (http://www.edm.pt/html/proj_aljustrel1.htm).



Em Algares:

- ✓ **Remoção** dos depósitos de pirite, resíduos mineiros e solos contaminados dispersos nas zonas Mineiras de Algares, Pedras Brancas e São João, e sua confinação na escombreira de Algares;
- ✓ Selagem superficial dos depósitos criados na corta de Algares, com **terra argilosa e vegetal**;
- ✓ **Condução a vazadouro dos resíduos industriais** dispersos pela zona;
- ✓ Construção de **valas perimetrais de efluentes lixiviados**.

TÉCNICAS CONSTRUTIVAS (Cont.)

Nas Áreas Mineiras de Pedras Brancas e São João:

- ✓ Limpeza das escórias/resíduos/solos contaminados para a escombreira de Algares;
- ✓ Cobertura das áreas decapadas com solos argilosos e vegetação;
- ✓ Recuperação paisagística das áreas saneadas e plantação de cortinas arbóreas ripícolas.



(http://www.edm.pt/html/proj_aljustrel1.htm).

TÉCNICAS PROCESSUAIS

Quanto ao **PROCESSO DE TRATAMENTO**, as técnicas processuais podem ser classificadas de acordo com a tecnologia utilizada:

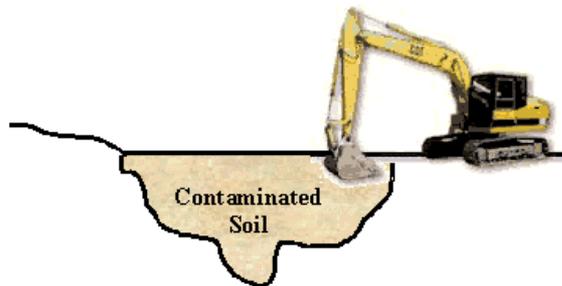
1. Tratamentos físicos,
2. Tratamentos químicos,
3. Solidificação/estabilização,
4. Tratamentos térmicos e
5. Tratamentos biológicos.

Em muitos casos, pode ser necessário utilizar mais de uma técnica de remediação para resolver eficazmente os problemas dos locais contaminados, nomeadamente nos casos em que a contaminação é provocada por mais de um contaminante.

Os processos de tratamento podem ser combinados em sequência de processos para remover eficazmente os contaminantes e os materiais perigosos existentes no local.

Relativamente ao **LOCAL EM QUE DECORRE O TRATAMENTO**, as tecnologias de tratamento de solos contaminados podem classificar-se como sendo:

- ✓ **in-situ**: o tratamento é efectuado no meio contaminado, sem escavação, ou
- ✓ **ex-situ**: o tratamento é efectuado após escavação, realizando-se o tratamento:



- **on-site**: quando o tratamento se realiza na área contaminada ou na área envolvente próxima, ou
- **off-site**: se o material contaminado é tratado em local distinto do original, envolvendo o transporte do solo escavado, por exemplo para uma estação de tratamento.

TRATAMENTOS *IN-SITU*:

Principal vantagem: permite que o solo seja tratado sem ser escavado e transportado, resultando numa **redução significativa dos custos** nesta componente.

Desvantagem: exige normalmente **maiores períodos de tempo** e tem uma **menor certeza sobre a uniformidade do processo**, devido à variabilidade das características do solo e dos aquíferos, conferindo uma **maior dificuldade em verificar a eficácia do processo**.

TRATAMENTOS *EX-SITU ON-SITE*:

Vantagens:

- ✓ Repõe-se o solo autóctone após o tratamento, não sendo necessário utilizar materiais de enchimento;
- ✓ Não é necessário o transporte do solo para nenhuma estação de tratamento;
- ✓ O nível de descontaminação alcançado é facilmente comprovado.

0

TRATAMENTOS *EX-SITU ON-SITE*:

Inconvenientes:

- ❑ É necessária área disponível junto ao local a descontaminar;
- ❑ São necessárias “montagens” mais ou menos aparatosas, o que pode provocar alguma contestação das populações locais.

TRATAMENTOS *EX-SITU OFF-SITE*:

Reservam-se, normalmente para solos em que a **natureza da contaminação é de difícil tratamento no local** (e.g. misturas de contaminantes ou contaminantes para os quais não existe processo de tratamento com uma implementabilidade, eficácia e o/ou custo aceitáveis), ou quando **o risco do seu tratamento no local não é aceitável**.

Nestes casos, o **solo escavado é tratado e depositado em local autorizado**.

- Elevados custos;
- Elevado impacto ambiental;
- ... Mas trata o solo contaminado, ao invés de só efetuar a sua contenção!

1 - TRATAMENTOS FÍSICOS

- ✓ Têm por objectivo **separar, isolar ou concentrar os poluentes**.
- ✓ Normalmente baseiam-se no princípio tecnológico da **transferência de um contaminante do solo para um aceitador de fase líquida ou gasosa**.
- ✓ Os processos físicos **não destroem os contaminantes** podendo, como tal, ser consideradas como **técnicas de pré-tratamento**, inseridas num processo mais complexo e com diferentes estágios de tratamento.

Existe uma **vasta gama de processos físicos com potencial aplicação ao tratamento de solos**, embora apenas alguns se encontrem implementados à escala comercial:

- ➔ **Separação**
- ➔ **Extracção de vapor**
- ➔ **Lavagem de solos**
- ➔ **Separação eléctrica (Electroremediação)**

TRATAMENTOS FÍSICOS (cont.)

SEPARAÇÃO

Utilizam-se técnicas que promovem a separação da **fracção grosseira** (fracção inerte que usualmente apresenta baixos níveis de contaminação) da **fracção fina** (onde normalmente se encontra adsorvida a maioria dos contaminantes orgânicos e inorgânicos), por exemplo por **crivagem**.

Separação é feita tendo em conta as propriedades físico-químicas das mesmas (granulometria, peso específico, propriedades químicas ou magnéticas das partículas existentes no solo a tratar).

A pequena proporção em **volume dos contaminantes** gerada no processo requer o seu **tratamento posterior ou armazenamento em aterro controlado**.

SEPARAÇÃO (cont.)

A **fracção separada** (normalmente argilosa) constitui um resíduo altamente contaminado, necessitando por isso de **tratamento adicional**.

Este tratamento pode consistir na **secagem e eliminação** (aterro, imobilização, tratamento térmico ou biológico) e/ou na **reciclagem**.

Se não houver capacidade de eliminação do resíduo não deve ser utilizada esta técnica de descontaminação.

Assim, por exemplo, **a aplicação desta técnica pode não ser viável** (técnica e economicamente) quando a **fracção de argila é superior a 30%** devido à quantidade de resíduo contaminado gerada. Geralmente são feitos testes laboratoriais preliminares sobre a eficiência do processo de separação.

SEPARAÇÃO (cont.)

Os **parâmetros mais importantes** a considerar no que se refere à viabilidade de utilização destes processos são:

- distribuição da **granulometria** do solo;
- **tipo e concentração** do contaminante;
- **tipos de ligação entre o contaminante e as partículas do solo** (poluente particulado, filme líquido, contaminante adsorvido, absorvido, constituindo uma fase líquida nos poros ou constituindo uma fase sólida nos poros);
- **grau de descontaminação** necessário;
- necessidade de **recorrer a tecnologias secundárias** (exaustão e tratamento de gases, tratamento do resíduo, etc.);

TRATAMENTOS FÍSICOS (cont.)

EXTRACÇÃO DE VAPOR (*Soil vapor extraction* – SVE)

- Utiliza um processo baseado na **aplicação de vácuo** ao meio a tratar, de modo a **promover a volatilização dos contaminantes** e o seu arrastamento pelo fluxo de ar criado, possibilitando a sua **recolha e posterior tratamento**.
- A utilização de uma **fonte de calor** (p.e. ar quente ou vapor de água) otimiza o processo e permite também a remoção de compostos menos voláteis.
- O grupo alvo de contaminantes do SVE são os Compostos Orgânicos Voláteis, (VOCs) e alguns combustíveis.
- Pode ser aplicada *in-situ* e *ex-situ*.

TRATAMENTOS FÍSICOS (cont.)

EXTRACÇÃO DE VAPOR (Soil vapor extraction – SVE)

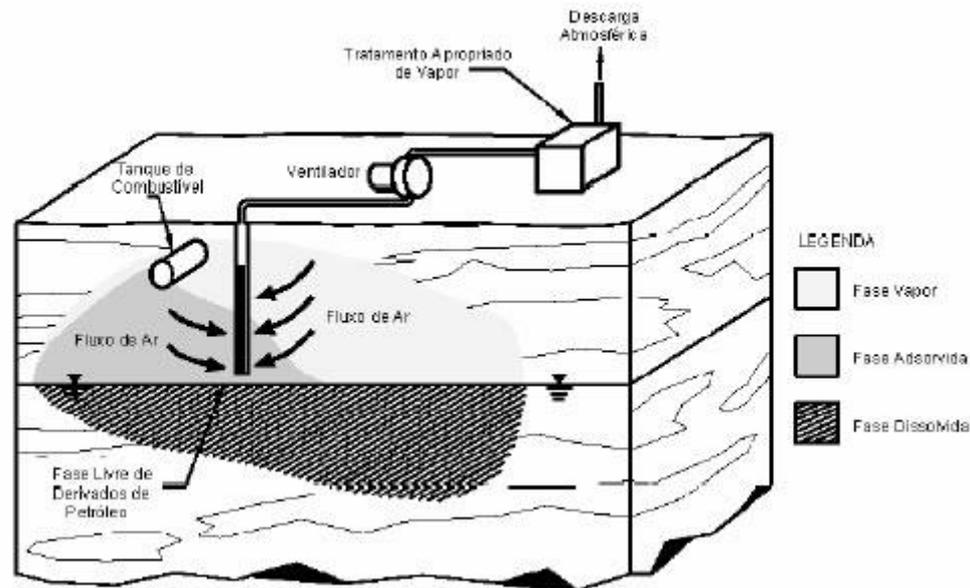


Figura - Típico sistema de extração de vapores (http://www.tecnohidro.com.br/remediacao_fase_residual.htm).

TRATAMENTOS FÍSICOS (cont.)

LAVAGEM DE SOLOS

- Os **contaminantes adsorvidos** nas partículas de solo são **removidos pela acção de fricção e arrastamento** promovida pelo contacto com uma solução aquosa - **solução de lavagem**.
- Os principais produtos a obter são o **solo tratado** e os **contaminantes concentrados em solução**. Esta solução, contaminada, é então **enviada para tratamento adequado**.
- A lavagem de solos pode ser aplicada **in-situ** (a solução percola através do solo, sendo as águas subterrâneas bombadas e enviadas para tratamento) ou **ex-situ** (é promovida a mistura do solo e da solução de lavagem num reactor próprio).
- É uma técnica adequada para remoção de SVOCs, combustíveis, e metais pesados.
- A **solução de lavagem** pode ser apenas **água** ou uma **mistura desta com aditivos** que promovem a desadsorção dos poluentes (p.e. soluções ácidas ou básicas, surfactantes, compostos quelantes ou solventes orgânicos, etc.).

TRATAMENTOS FÍSICOS (cont.)

LAVAGEM DE SOLOS

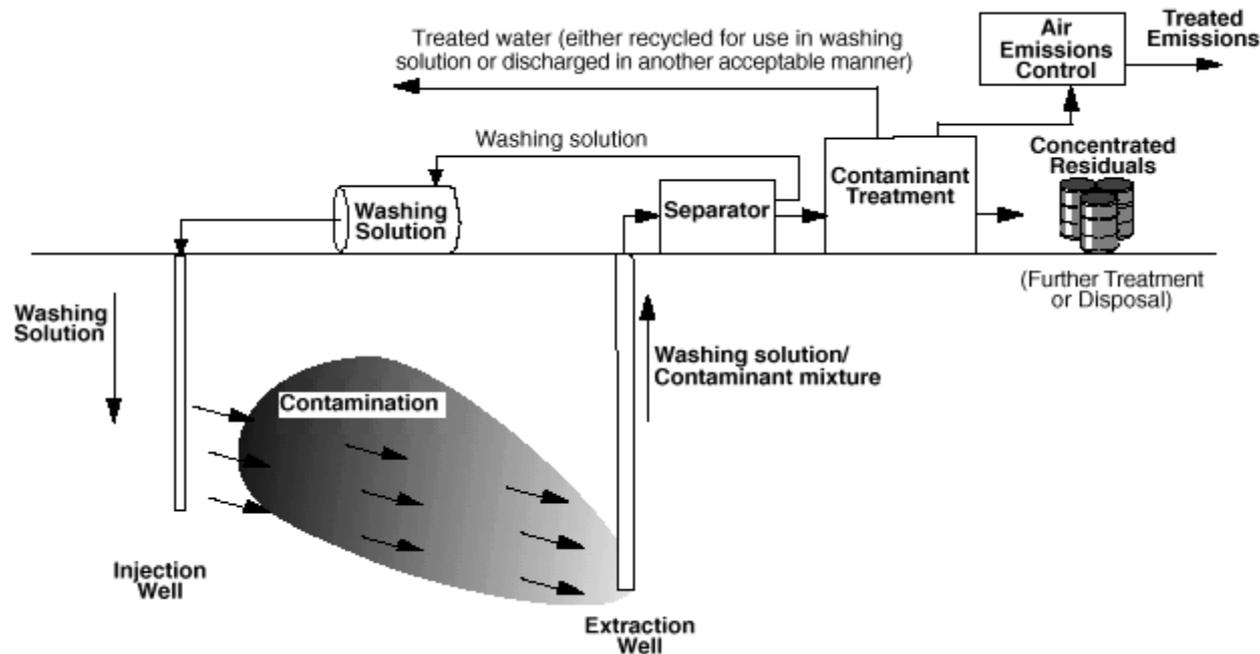


Figura- Lavagem de solos in situ, utilizando poços verticais (<http://www.clu-in.org/download/remed/soilflsh.pdf>).

TRATAMENTOS FÍSICOS (cont.)

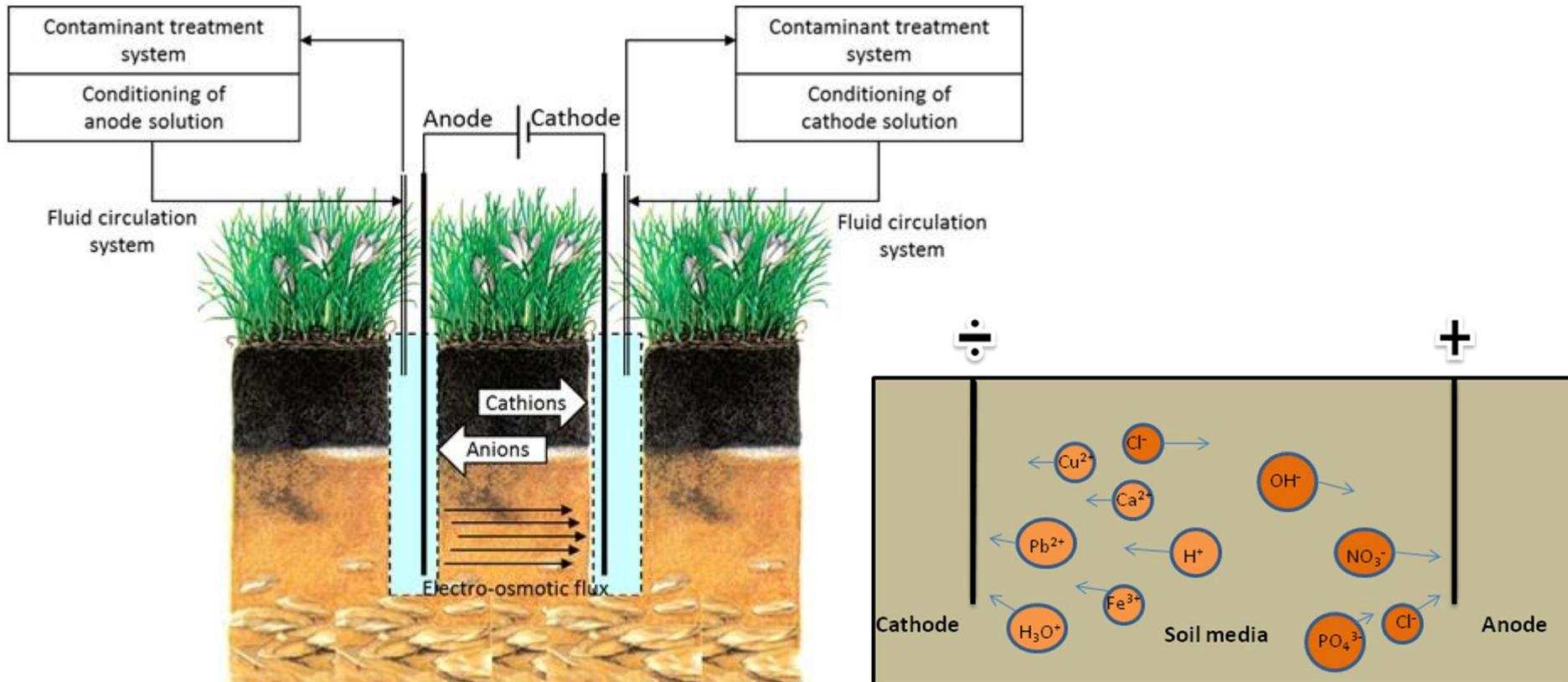
SEPARAÇÃO ELÉCTRICA (ELECTORREMEDIAÇÃO)

Técnica de aplicação *in-situ* que consiste na criação de um **campo eléctrico** entre dois eléctrodos inseridos no solo, promovendo-se a **mobilização dos contaminantes iónicos** por **electromigração** até aos pontos de recolha, localizados junto ao ânodo e ao cátodo inseridos no solo.

Os eléctrodos podem ser inseridos **vertical ou horizontalmente** nos solos, em túneis ou valas abertas em redor dos locais contaminados. Para auxiliar a migração dos iões são frequentemente **adicionados líquidos ao solo**, destinados a aumentar a solubilidade dos elementos a remover.

No final obtêm-se os **elementos poluentes acumulados num pequeno volume de solo** ou de solução, que poderão então ser removidos.

TRATAMENTOS FÍSICOS (cont.) SEPARAÇÃO ELÉCTRICA (ELECTROREMEDIAÇÃO)



FONTE: <https://www.geoengineer.org/education/web-based-class-projects/geoenvironmental-remediation-technologies/electrokinetic-remediation?showall=1&limitstart=>

2 - TRATAMENTOS QUÍMICOS

Os tratamentos químicos permitem a **destruição dos contaminantes** ou a sua **conversão para formas ambientalmente menos perigosas**.

Estes processos de tratamento baseiam-se nas **reações químicas** que se estabelecem entre o **agente químico adicionado ao solo** e os **contaminantes** nele presentes.

Podem igualmente **concentrar poluentes** à semelhança dos processos físicos de tratamento anteriormente descritos.

Relativamente **poucos processos químicos** têm sido aplicados directamente ao tratamento de solos contaminados, uma vez que as condições específicas dos locais a tratar têm normalmente natureza heterogénea, sendo por isso difícil prever a eficácia do tratamento.

TRATAMENTOS QUÍMICOS (cont.)

Exemplos de algumas técnicas de interesse:

- Extração Química
- Processos de oxidação-redução
- Desalogenação

EXTRACÇÃO QUÍMICA

Técnica de **aplicação ex-situ** que consiste na **mistura**, num reactor próprio, do **solo a tratar** com um **agente de extração químico**, não aquoso, o qual é geralmente um **solvente orgânico** ou um **ácido**.

O **eluato** produzido é **enviado para tratamento**, onde os contaminantes são removidos permitindo a reciclagem do agente de extração.

Devido à possibilidade de ficarem **retidos no solo resíduos do agente de extração**, a **toxicidade** do mesmo e o uso futuro do solo são factores relevantes a ter em consideração.

TRATAMENTOS QUÍMICOS (cont.)

OXIDAÇÃO/REDUÇÃO

Consiste na utilização de **agentes químicos (oxidantes ou redutores)** que **reagem com os contaminantes** promovendo a sua conversão para formas não perigosas ou menos tóxicas.

Esta técnica é utilizada sobretudo em sistemas **ex-situ**, uma vez que a sua eficiência é altamente dependente de um **contacto efectivo entre o contaminante e o agente redutor/oxidante**.

Os agentes mais usados são **ozono, peróxido de hidrogénio, cloro gasoso e dióxido de cloro**, simples ou em combinação, recorrendo por vezes ao auxílio de **radiação ultra-violeta**, que aumenta a eficiência do processo.

TRATAMENTOS QUÍMICOS (cont.)

DESALOGENAÇÃO

Técnica de aplicação *ex-situ* que consiste na **utilização de um composto químico para remover halogéneos** (normalmente **cloro**) das moléculas dos contaminantes, reduzindo-lhe o seu carácter de perigosidade.

O reagente químico e o contaminante são misturados num **reactor**, onde o **átomo de halogénio do contaminante é substituído** por parte do reagente.

A **desalogenação glicolada**, que consiste na aplicação de um glicolpolietileno alcalino (APEG), é sem dúvida o processo mais largamente utilizado.

Esta é uma das poucas técnicas que permite a **eliminação efectiva de PCB (Bifenilos Policlorados)**, uma das principais famílias de poluentes orgânicos.

TRATAMENTOS QUÍMICOS (cont.) DESALOGENAÇÃO

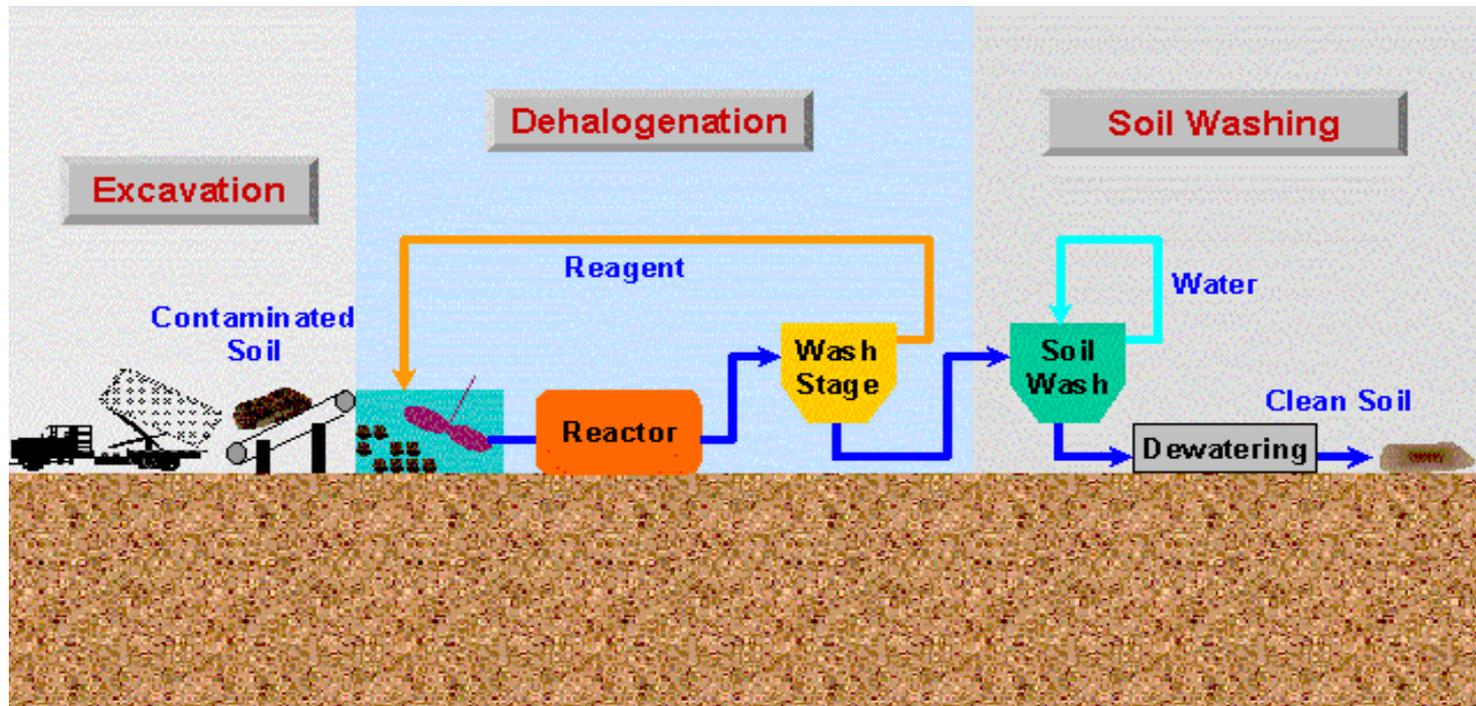


Figura – Esquema de tratamento de solos *ex situ* com desalogenação, adequado para solos contaminados com SVOCs (http://www.frtr.gov/matrix2/section2/2_6_4.html#fig).

3 – TRATAMENTOS DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO

Tratamento por processos através dos quais **os poluentes são quimicamente estabilizados e/ou imobilizados**, reduzindo-se a sua “disponibilidade”.

Embora os **processos de solidificação/estabilização** sejam **processos físico-químicos**, podem ser considerados como uma classe própria em termos de técnica, uma vez que a sua aplicação permite apenas **impedir a dispersão dos contaminantes, não havendo a sua remoção do meio em que se encontram.**

O termo solidificação refere-se a um conjunto de técnicas que utilizam determinados **ligandos específicos** para **converter solos, lamas e líquidos contaminados numa massa monolítica sólida.**

Os contaminantes são **fixos** ou **encapsulados** no seio da massa criada, de tal modo que a sua **solubilidade, mobilidade e/ou toxicidade é drasticamente reduzida**, resultando uma **diminuição da sua lixiviação.**

TRATAMENTOS DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (cont.)

As técnicas de solidificação/estabilização de solos contaminados podem ser aplicadas **in-situ** ou **ex-situ**, e podem classificar-se de acordo com o **ligante utilizado** em:

Inorgânicos: utilizam bases ligantes como cimento Portland, outros tipos de cimento, betume, emulsão de asfalto, etc.

Orgânicos: microencapsulamento termoplástico, macroencapsulamento.

Os **sistemas inorgânicos** são aqueles que apresentam **maior viabilidade** para o tratamento de solos contaminados, sendo os **sistemas orgânicos menos utilizados por razões económicas**.

A solidificação de solos com **ligantes inorgânicos**, como o cimento Portland, apresenta resultados razoáveis na **imobilização de metais pesados** presentes nos solos contaminados.

TRATAMENTOS DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO (cont.)

No entanto os **ligantes inorgânicos** são menos eficientes para o tratamento de **contaminantes orgânicos**, podendo continuar a ocorrer a sua migração na massa imobilizada.

Uma outra forma, menos “dura” de estabilização de solos com a imobilização/redução da biodisponibilidade de contaminantes inorgânicos (e.g. metais pesados) consiste na aplicação de **cal**, a qual promove o **aumento do pH** do solo e, por isso, a **diminuição da solubilidade/mobilidade dos metais no solo**.

Estes materiais calantes podem também ser utilizados em combinação com outros **correctivos ricos em matéria orgânica (e.g. lamas de ETAR, composto de RSU)**, que também contribuem para uma imobilização dos metais nos solos.

Esta estratégia pode ser conjugada com a **FITOESTABILIZAÇÃO DE SOLOS**, de que falaremos mais adiante - **FITOESTABILIZAÇÃO ASSISTIDA**.

4 - TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos eliminam substâncias tóxicas presentes nos solos contaminados através do **aquecimento até temperaturas elevadas**, tirando partido dos processos físicos e químicos que ocorrem nessas condições, tais como volatilização, pirólise e combustão.

Utilizam calor para remover, estabilizar ou destruir os poluentes.

Exemplo de algumas técnicas de interesse:

- **Desadsorção térmica**
- **Incineração**
- **Vitrificação**
- **Pirólise**

TRATAMENTOS TÉRMICOS (cont.)

DESADSORÇÃO TÉRMICA:

Esta técnica consiste no **aquecimento dos solos até temperaturas moderadas a altas (100 – 550°C)** para promover a **volatilização da água e dos contaminantes relativamente voláteis.**

Estes **são recolhidos e enviados para uma unidade de tratamento exterior** ao sistema, já que as temperaturas de operação não são suficientemente elevadas para garantir a destruição dos componentes volatilizados.

A desadsorção térmica a baixas temperaturas (100 – 320°C) **permite a manutenção das propriedades físicas do solo** e dos seus componentes orgânicos, **viabilizando o futuro desenvolvimento de actividades biológicas.**

TRATAMENTOS TÉRMICOS (cont.)

DESADSORÇÃO TÉRMICA

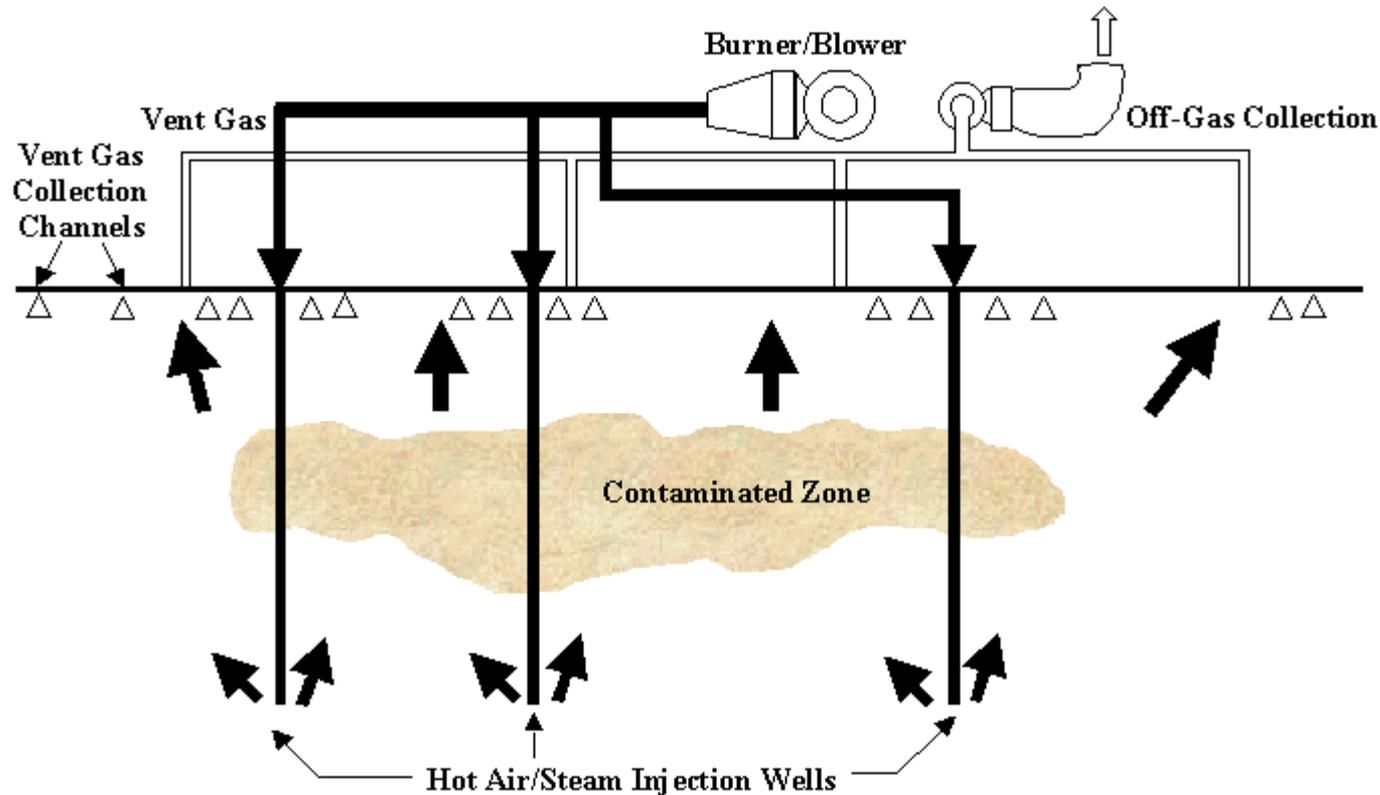


Figura – Esquema típico de um sistema de desadsorção térmica (<http://www.frtr.gov/matrix2/section4/D01-4-9b.gif>).

TRATAMENTOS TÉRMICOS (cont.)

INCINERAÇÃO:

Técnica muito utilizada para os RSU que consiste no **aquecimento a temperaturas elevadas (850 – 1200°C)** de modo a promover não só a **volatilização dos contaminantes**, mas também a sua **destruição por combustão completa a dióxido de carbono e água**.

Consegue-se assim **destruir substâncias muito tóxicas**

Porém, os solos contaminados com materiais orgânicos contém, como regra, **baixo teor de matéria orgânica** e, como consequência, um **poder calórico diminuto**. Por este motivo, **estes solos não podem ser tratados de forma economicamente viável em Estações de Incineração convencionais**, uma vez que estas tiram partido do poder calórico dos próprios resíduos.

TRATAMENTOS TÉRMICOS (cont.)

INCINERAÇÃO (cont.):

Assim, para o **tratamento térmico do solo**, há que recorrer a outro tipo de sistemas, nomeadamente aos **sistemas de 2 fases**.

Neste caso, durante a **1ª fase**, a contaminação é transferida para uma fase gasosa, através do aquecimento do solo. Os vapores desenvolvidos são separados do solo que, por este processo fica descontaminado.

Durante a **2ª fase**, a contaminação gasosa é destruída, utilizando-se um queimador. Os **gases e vapores são queimados** com oxigénio adicional, a temperaturas da ordem dos 900 a 1100°C. Neste forno é gerada uma grande quantidade de calor, sendo esta energia utilizada durante a 1ª fase, para a evaporação da humidade dos contaminantes.

Dos sistemas mais utilizados saliente-se o **sistema de incineração em massa**, os **fornos rotativos** e os **incineradores de leito fluidizado**.

TRATAMENTOS TÉRMICOS (cont.)

VITRIFICAÇÃO

O princípio de funcionamento da vitrificação consiste em submeter o solo a **temperaturas suficientemente elevadas para promover a fusão dos materiais (> 1700°C)**, os quais, após arrefecimento, se transformam num **material inerte e de aspecto vítreo**, no seio do qual os **contaminantes inorgânicos ficam retidos**.

Os **contaminantes orgânicos** são geralmente **destruídos** em resultado das elevadas temperaturas atingidas.

Esta técnica pode ser aplicada quer ***in-situ*** quer ***ex-situ***.

TRATAMENTOS TÉRMICOS (cont.)

VITRIFICAÇÃO

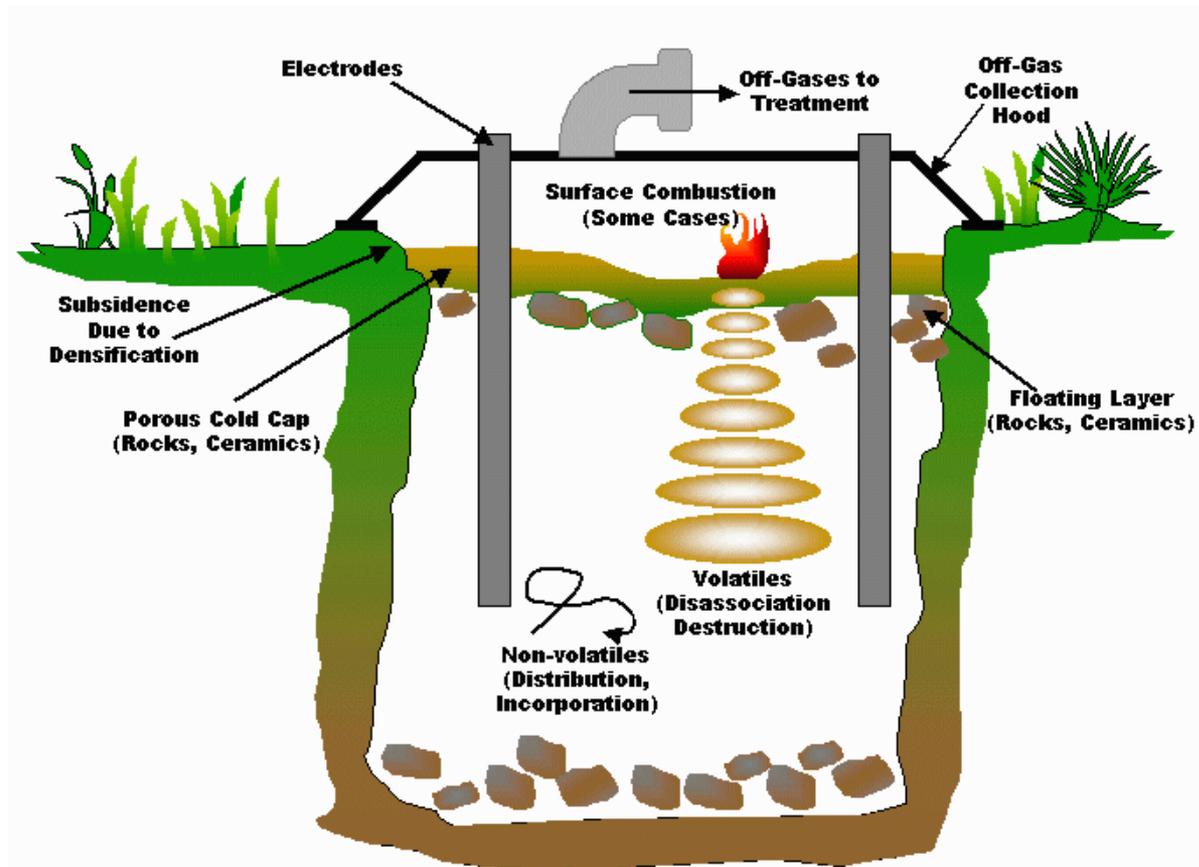


Figura – Esquema típico de um sistema de vitrificação (<http://www.frtr.gov/matrix2/section4/D01-4-8b.gif>).

TRATAMENTOS TÉRMICOS (cont.)

PIRÓLISE:

A Pirólise é definida como sendo a **decomposição química induzida nos materiais orgânicos pelo calor**, na **ausência de oxigénio**.

Na prática não é possível obter uma atmosfera totalmente livre de O_2 , pelo que o processo ocorre com teores de oxigénio inferiores aos estequiometricamente necessários à combustão, sob pressão e com um aquecimento do solo a **temperaturas superiores a 430°C** (p.e. em fornos rotativos).

Aplicação: solos contaminados com hidrocarbonetos, cianetos e, em alguns casos, mercúrio. Pouco eficaz para solos contaminados com metais pesados.

Elevados consumos energéticos, principalmente para solos com elevado teor de humidade – custo económico elevado.

Localização: *Ex-situ*

5 - TRATAMENTOS BIOLÓGICOS

Os tratamentos biológicos utilizam os **processos metabólicos naturais dos organismos vivos (microrganismos ou plantas)** para **destruir, remover ou transformar os contaminantes** em formas com menor perigosidade.

Os agentes utilizados podem ser **populações indígenas** ou **desenvolvidas artificialmente** para o efeito.

Exemplo de algumas técnicas de interesse:

- ✓ **Biorremediação**
- ✓ **Fitorremediação**
- ✓ **Atenuação Natural**

BIORREMEDIAÇÃO

Os tratamentos por biorremediação utilizam os **processos metabólicos naturais dos microrganismos** para **destruir, remover ou transformar os contaminantes** em formas com menor perigosidade.

Os microrganismos têm possibilidades praticamente ilimitadas para metabolizar compostos químicos.

O solo possui um **elevado número de microrganismos** (em quantidade e **biodiversidade**) que, mesmo em locais contaminados, gradualmente, se vão adaptando às fontes de energia e carbono disponíveis, quer sejam açúcares facilmente metabolizáveis, quer sejam **compostos orgânicos complexos (poluentes)**.

Por isso, mesmo em locais poluídos, encontra-se, geralmente, **algum tipo de microrganismo** capaz de degradar os compostos químicos presentes.

A **BIORREMEDIAÇÃO** é apenas uma **OPTIMIZAÇÃO DO NÍVEL DE ACTIVIDADE BIOLÓGICA - BIOESTIMULAÇÃO** que pode ser conseguida através do fornecimento de:

- ✚ Um **substrato nutritivo adequado**, que pode ser o(s) contaminante(s) alvo ou um aditivo orgânico;
- ✚ Outros **nutrientes essenciais**;
- ✚ Níveis apropriados de **oxigénio** (são possíveis quer sistemas aeróbio quer anaeróbios);
- ✚ Valores adequados de **pH**, **humidade** e de **temperatura**, etc.

Na **biorremediação**, os **microrganismos naturais**, ou indígenas, presentes na matriz do solo contaminado, são **estimulados para efetuarem uma degradação controlada dos contaminantes**.

Em determinadas situações (presença de poluentes muito persistentes), pode ser necessário, para além dos microrganismos indígenas, recorrer a **microrganismos específicos ou microrganismos geneticamente modificados**, de modo a conseguir uma optimização da biodegradação – a esta prática chama-se **BIOAUGMENTAÇÃO**.

Em condições ideais os **POLUENTES SÃO CONVERTIDOS** em:

- dióxido de carbono,
- água e
- sais inorgânicos.

Os **SUBPRODUTOS** inevitáveis desta degradação são:

- biomassa microbiana e,
- compostos voláteis.

VANTAGENS DA BIORREMEDIAÇÃO:



- Pode ser executada *in-situ*
- **Elimina** definitivamente os poluentes
- É um tratamento **muito barato** (mais barato do que os outros tratamentos)
- **Boa aceitação** por parte do público
- **Elimina os riscos a longo prazo**
- **Alteração do local pouco significativa**
- **Pode ser efectuada em conjunto** com outros tipos de tratamento
- Ao contrário da incineração ou dos métodos químicos, **não bloqueia as propriedades do solo.**

DESVANTAGENS:



- **Alguns compostos químicos não podem ser biorremediados (*)**
- Necessidade de **monitorização muito ampla**
- **Requisitos específicos** em cada caso
- **Toxicidade dos contaminantes** para os microrganismos (ex. cianetos e ou alguns metais pesados)
- **Produção potencial de subprodutos** de natureza desconhecida
- Pode ser um processo de remediação **apenas a longo prazo** devido ao facto da degradação de alguns compostos ser muito lenta

As **substâncias inorgânicas** tais como, metais pesados ou selénio, **não podem ser biodegradadas**. Neste caso o tratamento biológico traduz-se na remoção dos poluentes por dissolução e/ou concentração.

Contaminantes eliminados por biorremediação:

Normalmente, o processo de **bioremediação** é mais eficaz na remoção de **poluentes orgânicos** do que inorgânicos.

As **características das substâncias contaminantes** (estrutura e complexidade) podem afectar a **taxa e/ou extensão da biodegradação**:

- Para **compostos orgânicos**, a taxa de biodegradação aumenta à medida que a dimensão da molécula diminui (p.e. hidrocarbonetos com menos de 10 átomos de carbono são facilmente biodegradados).
- No caso dos **hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's)**, os compostos com 2 e 3 anéis benzeno (naftaleno e fenantreno), são mais rapidamente degradados que os compostos com 4 ou mais anéis (pireno, criseno).

ALGUMAS DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS BIOLÓGICAS DE BIORREMEDIAÇÃO:

- “Landfarming”
- “Landtreatment”
- Compostagem
- Reactores biológicos

LANDFARMING

Baseia-se na **utilização de técnicas agrícolas no tratamento biológico de solos contaminados**.

Escava-se o solo, antes de o tratar, numa zona adjacente, especialmente preparada para o efeito (**tratamento ex-situ, on-site**).

Os **solos escavados são colocados sobre uma estrutura impermeável e são periodicamente revolvidos**, de forma a promover o contacto entre os microrganismos e o ar (oxigénio atmosférico) **umentando a taxa de degradação natural**.

LANDFARMING (Cont.)

Por vezes, o solo a tratar **é misturado não só com terra fresca, como também com correctivos e aditivos** de forma a induzir a actividade de microrganismos.

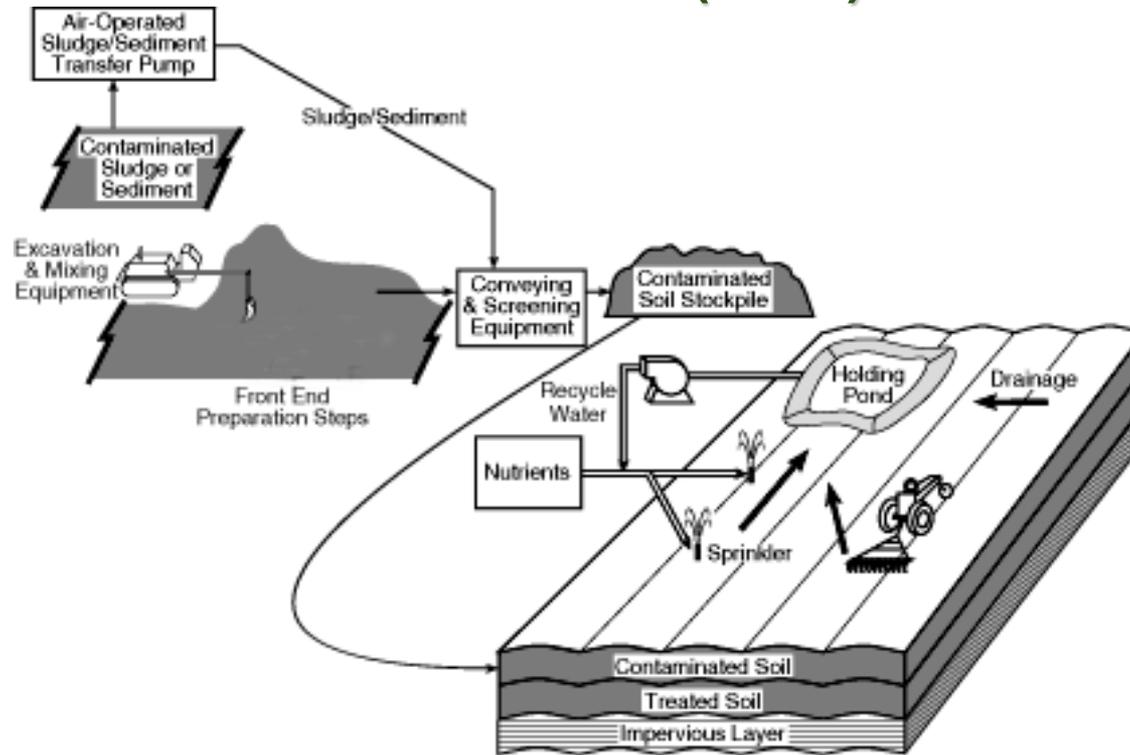
O tratamento ocorre por **biorremediação e/ou por diluição do poluente** até concentrações muito baixas por mistura com solo não contaminado.

A taxa de **biodegradação** é influenciada por vários factores, tais como o **tipo de solo, as condições atmosféricas (temperatura, precipitação, etc.) e a concentração de ar, de contaminantes e de microrganismos.**

O **controlo destes factores** permite a optimização do processo.

A técnica de **landfarming** é muito apropriada para o tratamento de solos contaminados por derramamento ou utilização exagerada de **pesticidas, com PAHs, com pentaclorofenol e com creosote.**

LANDFARMING (Cont.)



4-11 94P-5121 ©22/94

Figura – Esquema típico de um sistema de landfarming (<http://www.frtr.gov/matrix2/section4/D01-4-10.gif>).

LAND TREATMENT

Esta técnica ***in-situ*** é, em termos processuais semelhante ao *Landfarming*, mas **neste caso não há recolha dos lixiviados produzidos.**

Assim, as **possibilidades de transferência dos contaminantes** quer para o meio hídrico superficial e subterrâneo quer para a atmosfera deverão ser **cuidadosamente avaliadas.**

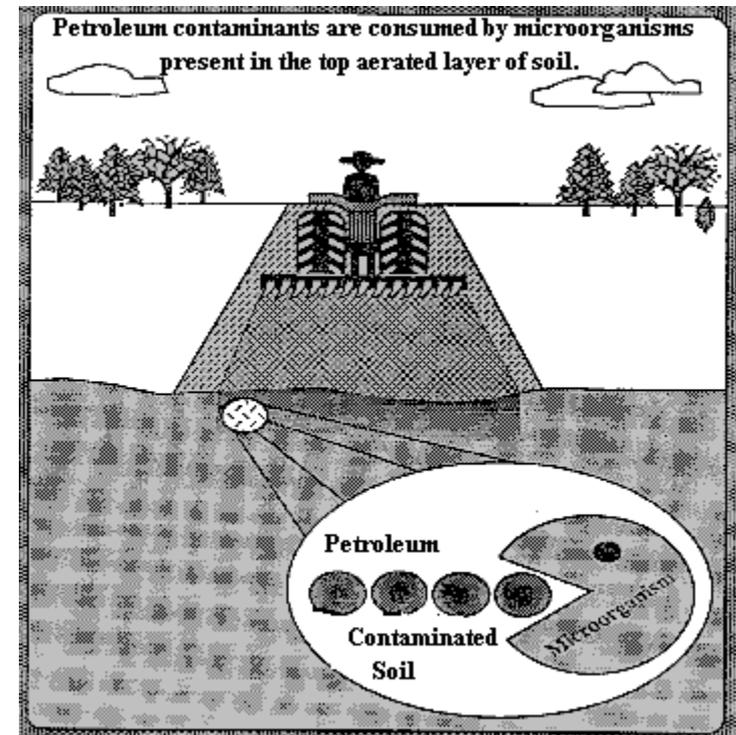


Figura: *Land treatment* de solos contaminados com um derrame de petróleo

(<http://www.pca.state.mn.us/publications/c-prp3-15.pdf>)

COMPOSTAGEM

Técnica muito utilizada para os RSU que consiste na **degradação microbiológica aeróbia a temperaturas elevadas (40-70°C), resultantes do calor gerado pela actividade biológica dos microrganismos.**

Os factores chave do processo são **pH, humidade, nutrientes e oxigénio**, cujo controlo permite a optimização da taxa de degradação biológica.

O sistema decorre em **condições aeróbias**, e o solo contaminado é tratado em **“camas” ou “pilhas”, à superfície**, de modo a conseguir a biodegradação, transformação e imobilização das substâncias contaminantes.

A **superfície de deposição deve ser impermeabilizada**, de modo a recolher as águas de percolação, as quais são depois recolhidas por um sistema de drenagem, podendo ser posteriormente tratadas.

COMPOSTAGEM (Cont.)

Periodicamente **o solo é revolvido de modo a arejar** e incrementar assim a actividade biológica.

Podem-se **adicionar aparas de madeira para aumentar a porosidade do solo.**

Pode haver **adição forçada de ar**, por intermédio de tubagens ligadas a bombas de pressão.

De acordo com o processo de arejamento, os sistemas de compostagem podem ser classificados como de **revolvimento periódico**, de **pilhas estáticas arejadas** ou de **reactores fechados**.

Este processo pode decorrer **ex-situ, on-site ou off-site.**

COMPOSTAGEM (Cont.)

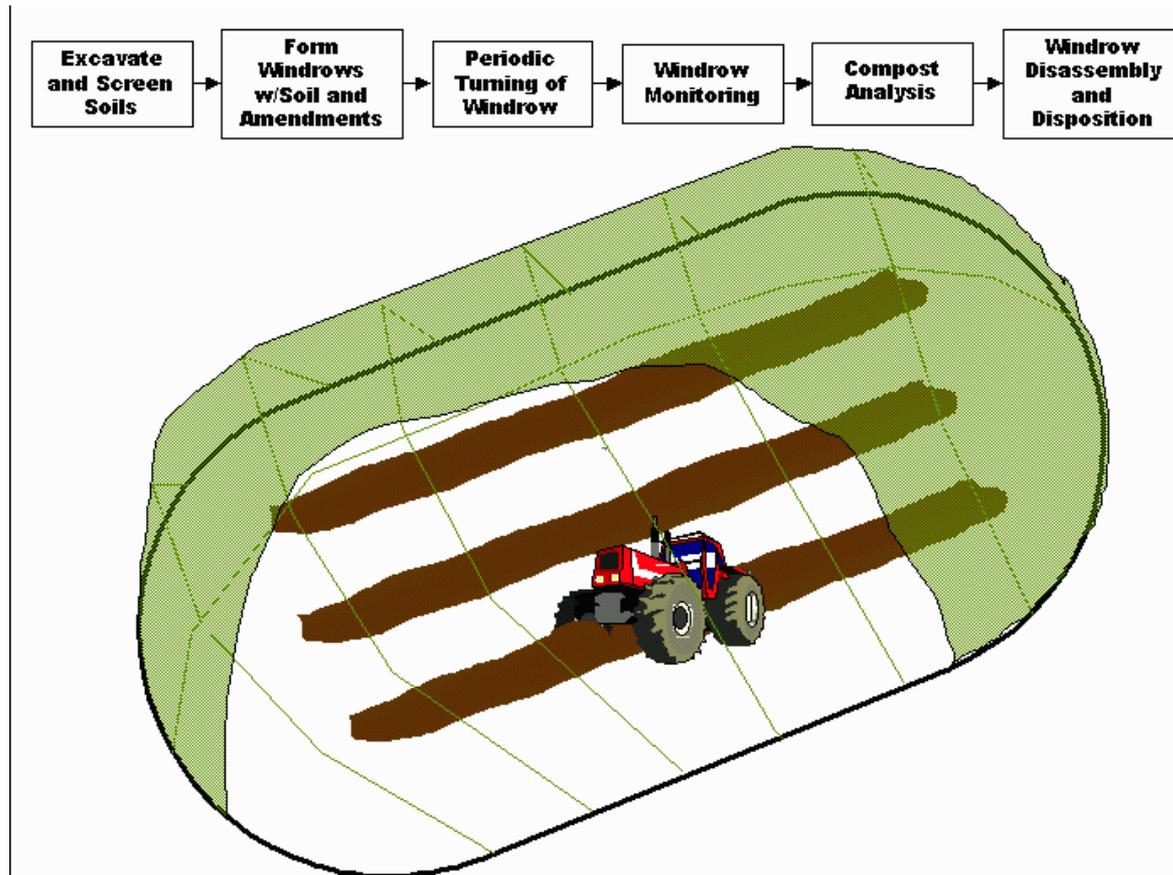


Figura – Esquema típico de um processo de compostagem de solos (<http://www.frtr.gov/matrix2/section4/D01-4-11.gif>).

BIOREACTORES

Os solos contaminados são escavados e transportados para uma planta de tratamento (*ex-situ, off-site*) onde são misturados com água (e eventualmente alguns aditivos) num reactor onde as condições de operação são controladas (temperatura, concentração de poluentes, grau de arejamento, etc.).

A contenção física do tratamento facilita o controlo dos parâmetros envolvidos e a consequente optimização do processo.

Maioritariamente aeróbios, os sistemas podem também funcionar em condições de anaerobiose, ou até de forma alternada, conseguindo-se assim estender o tratamento a outros contaminantes.

FITORREMEDIAÇÃO

Todas as plantas extraem os nutrientes que lhe são necessários, incluindo metais, a partir do solo ou dos ambientes aquáticos em que se encontrem.

Algumas plantas, classificadas como acumuladoras ou hiperacumuladoras, possuem a capacidade de armazenar elevadas quantidades de alguns metais nos seus tecidos, inclusive metais que não são, aparentemente, utilizados nas funções celulares dessa planta.

Para além disso, as plantas podem absorver vários compostos orgânicos a partir do meio e degradá-los ou transformá-los de modo a serem utilizados nos seus processos fisiológicos.

FITORREMEDIAÇÃO: consiste na utilização das plantas para remover, imobilizar ou degradar contaminantes do ambiente (solos e águas).

As plantas que crescem em solos com concentrações de metais que são normalmente tóxicas, são tolerantes a esses metais, ou também chamadas **metalófitas**.

Algumas destas plantas excluem os metais tóxicos dos seus tecidos, outras assimilam os metais presentes a um tal grau que podem ser consideradas como acumuladoras de metais.

Uma **planta acumuladora** pode ser definida como tendo uma **concentração de metal nos seus tecidos maior do que a encontrada no solo**.

É importante calcular o **Fator de concentração planta/solo (FC)**, em que:

$$FC = \frac{\text{concentração do metal na planta}}{\text{concentração do metal no solo}}$$



(1) **ACUMULADORAS:** planta para a qual o metal é concentrado nas partes aéreas da planta, sendo retirado do solo quer esteja em baixas ou em elevadas concentrações (desde que não ultrapasse a toxicidade)

$$FC > 1$$

(2) **INDICADORAS:** a captação e transporte do metal na planta é regulado de tal forma que a sua concentração na planta reflete a que existe no solo.

$$FC \cong 1$$

(3) **EXCLUSORAS:** a concentração do metal na parte aérea da planta é mantida baixa e constante ao longo de uma vasta gama de concentrações do elemento no solo, até um valor crítico, acima do qual o mecanismo de exclusão deixa de ser eficaz.

$$FC \ll 1$$

CONTAMINANTES QUE PODEM SER FITORREMEDIADOS

Os contaminantes que têm sido remediados, em condições laboratoriais ou de campo, utilizando fitorremediação, podem ser divididos nas seguintes classes:

Metais pesados (Cd, Cr(VI), Pb, Co, Cu, Ni, Se, Zn);

Radionuclídeos (Cs, Sr, U);

Nutrientes (nitrato, amónio, fosfatos);

Surfactantes;

Compostos orgânicos (p.e. solventes clorados, Hidrocarbonetos do petróleo (BTEX), Bifenilos policlorados (PCBs); Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, Pesticidas clorados, Insecticidas organofosfatados (p.e. paratião), Explosivos (TNT)).

Os **CONTAMINANTES INORGÂNICOS**, como sejam os metais pesados e os radionuclídeos não podem ser degradados, apenas podem ser removidos e/ou imobilizados.

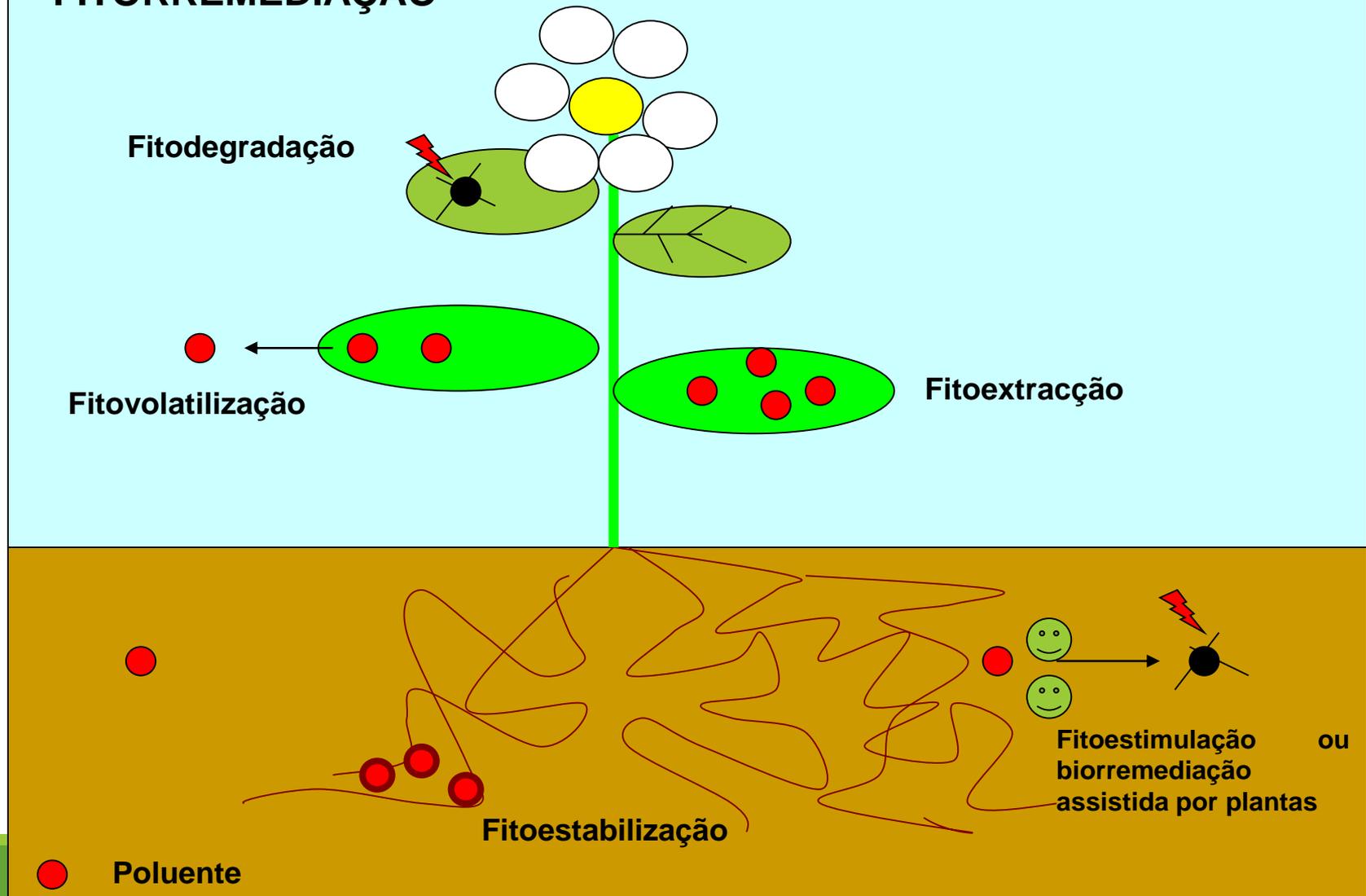
A degradação de **COMPOSTOS ORGÂNICOS** envolve a sua mineralização completa em CO₂, H₂O e em compostos relativamente pouco tóxicos, sendo que esta mineralização é efetuada por microrganismos.

As plantas superiores sozinhas apenas os conseguem degradar parcialmente os compostos orgânicos, por vezes originando intermediários de toxicidade desconhecida.

A fitorremediação de ambientes poluídos pode ser subdividida em vários campos de aplicação:

1. Fitoextração
2. Fitoestabilização
3. Fitoestimulação ou *biorremediação-assistida por plantas*
4. Fitodegradação
5. Fitovolatilização
6. Rizofiltração

DESTINOS POSSÍVEIS PARA O POLUENTE DURANTE A FITORREMEDIAÇÃO



FITOEXTRAÇÃO: consiste na extração de contaminantes metálicos a partir do solo e na sua acumulação em partes da planta que se possam colher, incluindo raízes e folhas.

Nesta técnica, uma **planta acumuladora de metais**, ou uma combinação delas, selecionada(s) de acordo com o tipo de metais existentes na zona a descontaminar, bem como noutras características do local, é utilizada para efetuar o coberto vegetal desse local.

Depois das plantas terem sido deixadas crescer durante semanas ou meses, são colhidas e tratadas como **material contaminado**.

Este processo pode ter que ser repetido sequencialmente (durante meses ou anos...) até fazer **baixar a contaminação no solo abaixo dos limites permitidos por lei ou ambientalmente aceitáveis**.

O processo de eliminação mais comum de material vegetal com teores elevados de metais é a **incineração controlada**, que resulta numa cinza com elevado teor em metais pesados.

Estas cinzas devem ser depositadas em **aterro para resíduos perigosos**, mas o volume das suas cinzas corresponderá a menos de 10% do volume do material que seria criado se o próprio solo contaminado fosse escavado, removido e depositado em aterro.

Podem-se recuperar os metais destas cinzas, reduzindo ainda mais os impactos ambientais desta tecnologia.

A **planta ótima para um processo de fitoextração** deve não só tolerar e acumular teores elevados de metais tóxicos nos órgãos que possam ser colhidos (principalmente folhas), como também possuir uma rápida taxa de crescimento e a capacidade de produzir um elevado rendimento em biomassa.

Infelizmente, a maioria das plantas acumuladoras de metais identificadas até ao momento são de crescimento lento, pequenas e/ou daninhas, que produzem uma quantidade diminuta de biomassa e que possuem necessidades de crescimento e características desconhecidas.

FITOESTABILIZAÇÃO: consiste na utilização de certas espécies de plantas para imobilizar os contaminantes no solo e águas subterrâneas através da sua absorção e acumulação pelas raízes, pela sua adsorção às raízes, ou pela precipitação dos metais na zona da raiz.

Este processo **reduz a mobilidade dos contaminantes** e previne a sua migração para as águas subterrâneas ou para o ar, reduzindo a sua biodisponibilidade para entrar na cadeia alimentar

Esta tecnologia pode ser utilizada para **restabelecer um coberto vegetal em locais em que a vegetação natural é escassa**, devido às elevadas concentrações de metais nos solos superficiais ou à perturbação física dos materiais superficiais.

O facto de se restaurar o coberto vegetal desses locais, permite **reduzir a potencial migração dos contaminantes por erosão e transporte pelo vento da superfície do solo exposta à erosão e por lixiviação para as águas subterrâneas.**

CARACTERÍSTICAS DAS PLANTAS IDEAIS PARA SEREM UTILIZADAS NUM PROCESSO DE FITOESTABILIZAÇÃO:

- Tolerância a elevadas concentrações do contaminante em causa;
- Elevada produção de biomassa nas raízes, capaz de imobilizar os contaminantes por absorção, precipitação ou redução;
- Retenção dos contaminantes nas raízes, em oposição à sua transferência para as folhas, para evitar ter que se tratar estas como um resíduo contaminado.

Exemplo de aplicação:

Fitoestabilização de solos de minas abandonadas, em que se faz uma prévia correcção mineral e orgânica de solos, de modo a permitir o estabelecimento do coberto vegetal.

Fitoextração de solos agrícolas afetados por emissões gasosas de antigas fundições e siderurgias.

Fitoestimulação, rizodegradação ou biorremediação assistida por plantas: consiste na estimulação da degradação microbiana e fúngica dos compostos orgânicos no solo, na zona da rizosfera;

Mas porque é que são estimulados os microrganismos na zona da rizosfera?

- As substâncias naturais secretadas pelas raízes das plantas – açúcares, alcoóis e ácidos – contém carbono orgânico, que constitui uma fonte nutricional para os microrganismos e os nutrientes adicionais estimulam a sua atividade.
- Os microrganismos (leveduras, fungos ou bactérias) consomem ou digerem substâncias orgânicas por motivos nutricionais ou energéticos.
- A biodegradação é, para além disso, facilitada pelo facto das raízes das plantas permitirem uma melhoria no arejamento do solo e na sua capacidade de infiltração de água.
- Certos microrganismos podem digerir substâncias orgânicas contaminantes, como sejam **pesticidas, combustíveis ou solventes**, e transformá-los em compostos inofensivos por biodegradação.

VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DA FITORREMEDIAÇÃO:



- **baixos custos**
- **aplicável *in-situ***
- **produção de material vegetal que, na fitoextração é rico em metais mas pode ser reciclável**
- **aplicável a uma gama alargada de metais tóxicos e radionuclídeos;**
- **perturbação ambiental mínima**
- **eliminação de produção de resíduos secundários gasosos ou líquidos que outros métodos envolvem**
- **boa aceitação pública.**

DESVANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DA FITORREMEDIAÇÃO:



- Na **fitoextração**, o tempo necessário a que se atinja o nível de descontaminação desejado pode ser muito longo (ver cálculos).
- Na **fitoestabilização**, o contaminante só está imobilizado/estabilizado. Por isso, as condições que o permitem têm que ser monitorizadas, podendo ter que haver nova intervenção.
- De acordo com a legislação, que se baseia na concentração total do contaminante, a **fitoestabilização** é questionável: o contaminante permanece no solo!

SEQUÊNCIA DE TRATAMENTOS PARA SOLOS CONTAMINADOS COM INORGÂNICOS

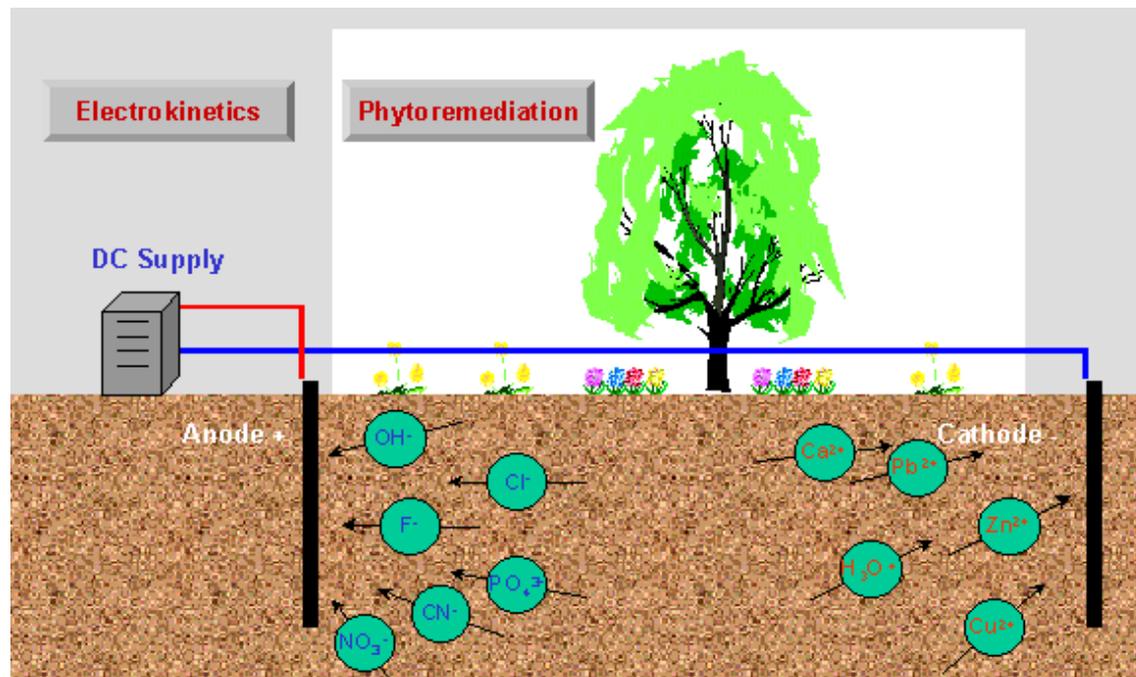


Figura – Esquema típico de uma sequência de tratamentos adequada para solos contaminados com inorgânicos (http://www.frtr.gov/matrix2/section2/2_8_4.html#fig).

SEQUÊNCIA DE TRATAMENTOS PARA SOLOS CONTAMINADOS COM COMBUSTÍVEIS

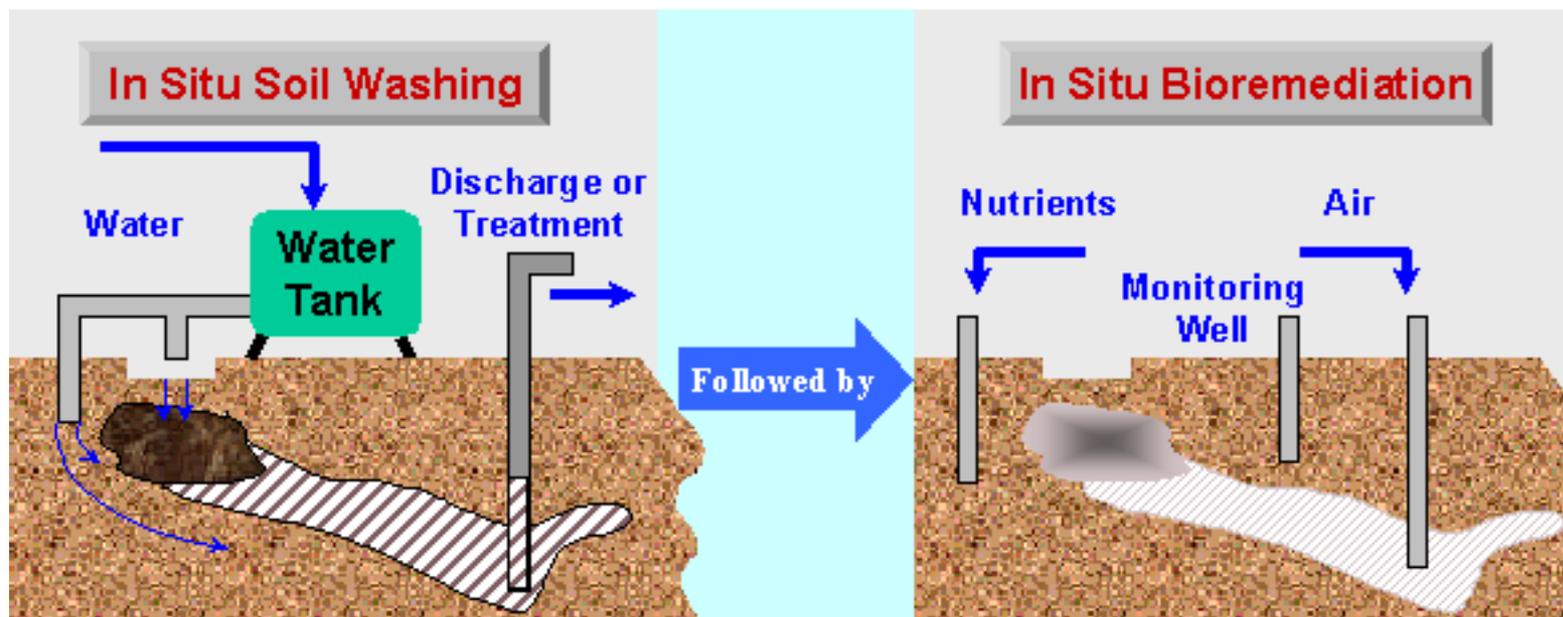


Figura – Esquema típico de uma sequência de tratamentos adequada para solos contaminados com combustíveis
(http://www.frtr.gov/matrix2/section2/2_7_4.html#fig).

SEQUÊNCIA DE TRATAMENTOS PARA SOLOS CONTAMINADOS COM EXPLOSIVOS (Ex. TNT)

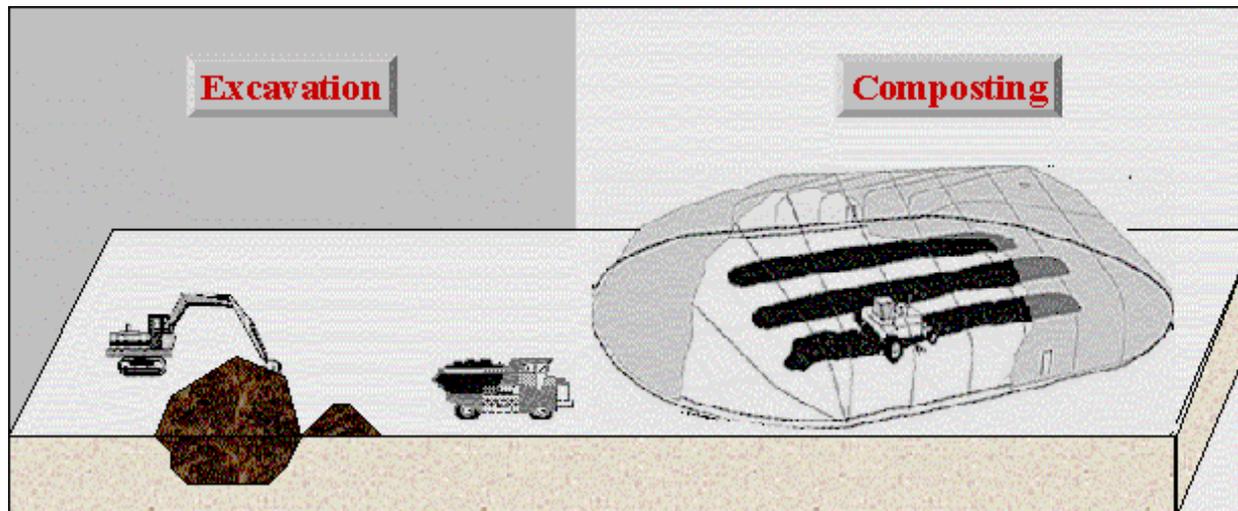


Figura – Esquema típico de uma sequência de tratamentos adequada para solos contaminados com explosivos (http://www.frtr.gov/matrix2/section2/2_10_4.html#fig).

SEQUÊNCIA DE TRATAMENTOS PARA SOLOS CONTAMINADOS COM RADIONUCLÍDOS

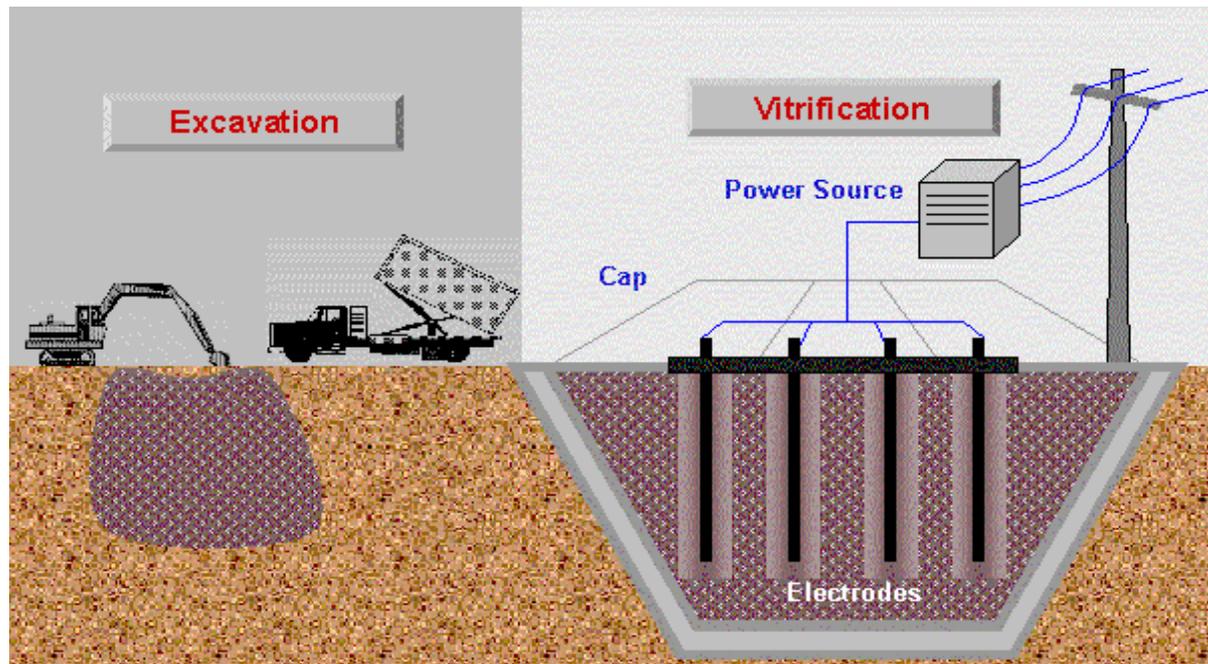


Figura – Esquema típico de uma sequência de tratamentos adequada para solos contaminados com radionuclídeos (http://www.frtr.gov/matrix2/section2/2_9_4.html#fig).