

REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTEX EM SOLO ARENO-ARGILOSO USANDO PROCESSO DE TERMODESSORÇÃO

CARLOS FERNANDES LIMA, RINALDO DOS SANTOS ARAÚJO

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus* de Fortaleza
Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA)
<carloslima.geog@gmail.com>, <rinaldo@ifce.edu.br>

Resumo. Neste estudo avalia-se a eficiência de remoção por termodessorção de poluentes BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) em solo areno-argiloso. O solo foi coletado na Granja Três Corações, localizada na Estrada do Icaraí, no município de Caucaia, em uma região rural e sem indícios de contaminação com produtos químicos. Experimentalmente foram realizados ensaios de tratamento térmico usando soluções etanólicas (25% v/v) dos BTEX nos modos mono e multicomponente. O sistema de dessorção térmica utilizado foi constituído por um reator cilíndrico em alumínio com 23 cm de altura e 18 cm de diâmetro contendo duas resistências elétricas que fornecem cada uma cerca de 1,0 kWh ao solo. Os resultados para concentrações iniciais de BTEX de 120 ± 5 mg/kg mostraram em todos os casos eficiências de remoção superiores a 98% nas temperatura de ebulição de cada composto em tempos de 2 h para o benzeno, 5 h para o tolueno e 6,5 h para a mistura de etilbenzeno e xilenos. A análise agrônômica das amostras tratadas mostra propriedades físico-químicas semelhantes ao solo natural exceto quanto aos valores de água útil, capacidade de troca catiônica e matéria orgânica que diminuíram em função da redução das características higroscópicas do solo. Estes resultados, em geral, mostram a termodessorção como tecnologia promissora para a remediação de solos, principalmente daqueles de baixa qualidade agrícola.

Palavras-chaves: BTEX. Solo areno-argiloso. Termodessorção. Remoção.

Abstract. In this study, the removal efficiency for thermal desorption of BTEX pollutants in clay sand soil contaminated with BTEX compounds (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) was evaluated. The soil was collected at Três Corações Farm, located in the municipality of Icaraí, typically characterized as a rural area without evidence of contamination with chemicals. Experimentally, thermal treatment tests were carried out using ethanol solutions (25% v/v in water) of BTEX (mono and multicomponent modes). The thermal desorption system for removal of BTEX compounds was constituted by a cylindrical aluminum reactor with 23 cm in height and 18 cm in diameter containing two electric resistances, which provide 1.0 kWh of energy to soil. The results of thermal desorption treatment for initial concentrations of BTEX 120 ± 5 mg/kg showed, in all the cases, removal efficiencies higher than 98% in their boiling temperatures for each compound with residence times of 2 h to benzene, 5 h to toluene and 6.5 h for the mixture of xylenes and ethylbenzene. The agronomic analysis of the treated samples shows physicochemical properties similar to natural soil, except for the values of useable water, cation exchange capacity and organic matter, which decreased due to the reduction of the soil hygroscopic characteristics. These results, in general, show the thermal desorption as a promising technology for remediation of soils, especially those classified as poor agricultural quality.

Keywords: BTEX. Clay sand soil. Thermal desorption. Removal.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população e da atividade industrial intensificam as preocupações com relação à qualidade da água. A contaminação de águas subterrâneas e solos por produtos orgânicos, como consequência de der-

ramentos, acidentes, ou resíduos industriais, representam hoje sérios problemas à saúde pública (EZ-QUERRO et al., 2004; MOLINER-MARTINEZ et al., 2013).

Os maiores problemas das contaminações por de-

rivados de petróleo são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos representados pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), os quais são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração orgânica do diesel e da gasolina (10 a 59% de compostos aromáticos), sendo os primeiros a atingir o lençol freático (ARAMBARRI et al., 2004; LEKMINE et al., 2014). Esses compostos são poderosos depressores do sistema nervoso central, e apresentam toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (da ordem de ppbs), sendo o benzeno o mais tóxico e comprovadamente carcinogênico. O comportamento de derivados de petróleo no solo é governado por diferentes fatores que incluem as características do solo, como propriedades químicas, físicas e mineralógicas e fatores ambientais como a temperatura e a precipitação (SEMPLE; REID; FERMOR, 2001).

No solo, componentes voláteis como os BTEX podem ser adsorvidos ou dissolvidos na água subterrânea (FINE; GRABER; YARON, 1997). Em decorrência do significativo crescimento do consumo de derivados de petróleo, os órgãos ambientais exigem dos postos de combustíveis a avaliação do passivo ambiental com o objetivo de proteger os recursos naturais e a população sob exposição.

Segundo Ramos (2006), é muito comum que os tanques de armazenamentos, por ação corrosiva ou por ultrapassagem de sua vida útil (cerca de 20 anos) provoquem derramamentos de combustíveis, os quais contaminam o subsolo e o lençol aquífero, prejudicando a qualidade da água e do solo para a atividade produtiva e também, para o consumo humano. Forte et al. (2007) acrescentam que na ocorrência de um vazamento de combustível a partir de tanques de armazenamento subterrâneos, forças gravitacionais atuam direcionando o fluxo para as porções de maior profundidade do solo.

De acordo com Trindade (2002), D'Annibale et al. (2006) e Barnier et al. (2014), entre as técnicas de recuperação de solos contaminados, destacam-se os processos físicos e químicos utilizados no mundo inteiro para tratamento de resíduos sólidos, envolvendo a extração por solvente, a neutralização, os processos oxidativos, a dessorção térmica e a incineração. O tratamento biológico, por sua vez, se destaca como método seguro, eficiente e de menor custo a ser aplicado na remediação de solos contaminados por compostos orgânicos, embora em muitos casos a eficiência de biodegradação se apresente muito influenciada (e reduzida) pelas características de recalcitrância dos poluentes ou contaminantes sob tratamento.

Em particular, a dessorção térmica é uma tecnologia inovadora no tratamento de solos, lamas ou sedimentos

contaminados com resíduos tóxicos de acordo com seus pontos de ebulição. O processo consiste em um aquecimento direto ou indireto, onde o solo é conduzido a temperaturas capazes de volatilizar a água e as demais substâncias de interesse (USEPA, 1998). O tratamento pode ser realizado *ex situ* ou *in situ*, conforme as dimensões da área contaminada, natureza do solo em estudo, propriedades químicas das moléculas, entre outros fatores.

Duarte (2004) relata que nas unidades de aquecimento direto o calor é transferido através da radiação e convecção do gás para o sólido. No aquecimento indireto, transfere-se calor através por condução via bastonetes de resistência elétrica colocados no solo, sendo então os contaminantes volatilizados e expelidos para os sistemas de controle de emissão. Os processos de pós-tratamento envolvem: o tratamento dos sólidos por resfriamento e o tratamento dos gases em separadores ciclones, resfriadores evaporativos, condensadores, sistema de carvão ativado, etc. (JIANG et al., 2013).

Em geral, qualquer tipo de solo pode ser tratado por dessorção térmica para remoção de contaminantes orgânicos. Neste contexto, Wood (1997) destaca como atrativos a esta tecnologia a praticidade da operação em unidades móveis, a diversificação para operação em diferentes de solos e a possibilidade de reutilização dos mesmos se a temperatura do processo não for excessiva. As principais desvantagens dizem respeito a possíveis destruições da fertilidade do solo e a implementação de tecnologias de controle das emissões atmosféricas, geralmente de custos dispendiosos.

Neste contexto o objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência do processo de dessorção térmica no tratamento de solo areno-argiloso regional contaminado com hidrocarbonetos aromáticos voláteis representados pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). O estudo visa ainda contribuir no desenvolvimento de tecnologias alternativas para tratamento de solos contaminados e/ou degradados visando despoluição ambiental.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Benzeno, tolueno e xileno comercial (mistura de isômeros com 29% de etilbenzeno, 62% de (m+p)-xilenos e 9% de o-xileno) foram fornecidos pela Vetec® e utilizados sem qualquer procedimento de purificação. Etanol em grau cromatográfico (Vetec/Sigma-Aldrich do Brasil) e água ultra pura obtida de uma unidade UHQ PS-MK3 ELGA (18,2 MΩ-cm) foram usados como solventes na preparação das soluções. Cloreto de sódio (grau analítico) foi usado no preparo da solução salina extratora (35% m/v), empregada na determinação dos

compostos BTEX do solo por cromatografia gasosa. A Figura 1 apresenta a estrutura dos compostos BTEX em estudo.

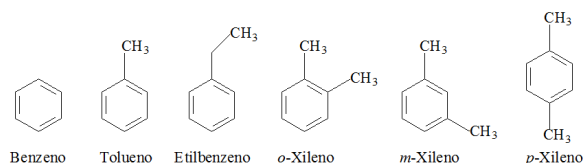


Figura 1: Estrutura molecular dos compostos BTEX. Fonte: Autores (2014).

2.1 Coleta das amostras de solo e ensaios de termodessorção

As amostras de solo foram coletadas em março de 2013 em três valas semelhantes (Figura 2(a)) com volume de um metro cúbico e acondicionadas em sacos plásticos de 1 L devidamente descontaminados, os quais foram etiquetados e remetidos ao Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal do Ceará (IFCE - Campus de Fortaleza).

As valas distam entre si cerca de um metro e as amostras de solo foram removidas da parede lateral a cerca de 50 cm de altura a partir do fundo das escavações (Figura 2(b)). As coletas foram realizadas em uma única operação sendo recolhido um montante de cerca de 80 kg de solo por vala (80 amostras). No LTQ as amostras foram homogeneizadas e secas ao ar e ao sol. O acondicionamento foi feito em ambiente seco (33% de umidade) a temperatura ambiente (21 °C) até o início dos tratamentos. Os procedimentos para amostragem seguem as instruções orientadoras descritas no manual para interpretação de análise de solo da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (TOMÉ Jr., 1997).

O solo utilizado é do tipo areno-argiloso e caracterizado como neossolo quartzarênico com característica geológica da Formação Barreiras, sendo sua extração realizada a partir da Granja “Três Corações” localizada na Estrada do Icaraf, Caucaia, Região Metropolitana da cidade de Fortaleza (latitude: 3°43’27”S e longitude: 38°39’32”L) em uma área rural presumidamente livre de qualquer contaminação com produtos químicos.

Nos estudos de termodessorção, foram utilizadas resistências elétricas (110/220 V) tubulares blindadas com dimensões de 5,2 cm (largura) x 30 cm (comprimento) e 42 aletas contidas em tubo de aço inox AISI 304. As resistências podem atingir uma temperatura máxima superficial de 400 °C e foram fornecidas pela



(a)



(b)

Figura 2: Coleta das amostras. a) Poços de 1 m³ (3 valas) e b) Ranhuras de onde foram coletadas as massas de solo. Fonte: Autores (2014).

Eltra Ltda[®]. Experimentalmente foi adotada uma corrente de entrada de 5,0 A correspondente a um fornecimento de energia de 1,0 kWh em cada resistência. O controle da energia fornecida foi feita por um dimmer da Legrand[®] (127/220V) que apresenta potência de 1000 W.

Os ensaios de dessorção térmica dos compostos BTEX a partir do solo areno-argiloso sob investigação foram realizados com soluções mono e multicomponentes das moléculas aromáticas e para o monitoramento da remoção foram usadas duas configurações experimentais do reator de tratamento (Figura 3). As profundidades (p) de cada alíquota de solo tratado estão devidamente apresentadas nesta figura.

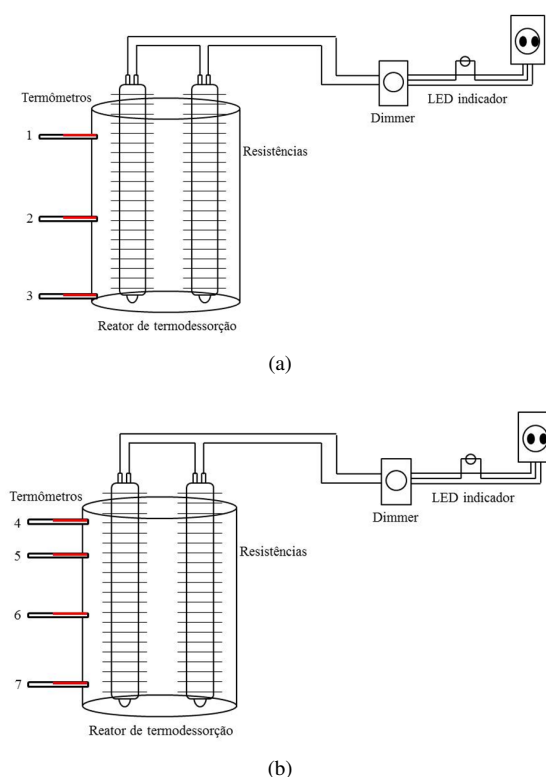


Figura 3: Sistemas de dessorção térmica empregados no tratamento do solo contaminado com soluções de BTEX. a) Gradiente com 3 seções, p (ponto 1) = 4,5 cm, p (ponto 2) = 10,8 cm, p (ponto 3) = 17,1 cm. b) Gradiente com 4 seções, p (ponto 4) = 1,8 cm, p (ponto 5) = 6,0 cm, p (ponto 6) = 10,8 cm, p (ponto 7) = 15,2 cm. Fonte: Autores (2014).

O reator de dessorção térmica apresentado na Figura 3 é constituído por um recipiente cilíndrico em alumínio com 18 cm de altura por 16 cm de diâmetro contendo duas resistências elétricas idênticas em forma de bastonete, cada uma com potência de 500 W. A parede lateral de cada resistência dista cerca de 1,5 cm do centro do

recipiente. A região em U na extremidade de cada resistência (a 1,1 cm da base) que não apresenta aletas foi desconsiderada para efeito de transferência térmica. Desta forma, a extensão máxima da coluna de solo monitorada no interior do reator equivale a uma profundidade limite de 16,9 cm.

Experimentalmente, antes de cada ensaio térmico, cerca de $4,0 \pm 0,1$ kg de solo areno-argiloso foram secos e destorroados à temperatura ambiente e adicionados de 500 mL da solução de hidrocarbonetos aromáticos em etanol 25% v/v (1000 mg/L), usando para tal uma bandeja de plástico limpa. A homogeneização manual das fases foi feita cuidadosamente durante 15 minutos de forma a se obter um aspecto (distribuição) uniforme do solo umedecido. Em tempo, relata-se que amostras retiradas de seis pontos aleatórios (quarteamento) cobrindo toda a área da bandeja de mistura apresentaram entre si um desvio máximo relativo de composição de $\pm 5,5\%$ após análise cromatográfica. Segundo esta preparação a concentração final média encontrada para os aromáticos (benzeno, tolueno e isômeros C_8) foi de aproximadamente 120 ± 5 mg/kg de solo seco.

2.2 Caracterização cromatográfica e físico-química das amostras

A concentração dos compostos aromáticos foi determinada por cromatografia gasosa com amostrador automático Headspace (GC/HS). As condições utilizadas na programação do Headspace estão descritas pela norma ISO 11423-1 (ISO, 1997) e envolvem o aquecimento a 85°C durante 50 minutos (incubação) de dois gramas de solo, acrescido de 5 mL de solução salina (meio extrator) em vials de 20 mL com tampa de alumínio e septo em PTFE.

Após a incubação uma alíquota da amostra foi automaticamente transferida para o cromatógrafo gasoso Perkin Elmer modelo Clarus 500 para quantificação dos compostos. O cromatógrafo é dotado de um detector de ionização por chama (GC/FID) e a separação é realizada em uma coluna capilar Elite 5 (5% difenil/95% dimetilpolisiloxano com dimensões de 30 m, 0,25 mm, 0,25 μm). As condições cromatográficas empregadas foram: injetor a 200°C , detector a 200°C , temperatura inicial do forno de 40°C por 6 min, seguido de aumento de 40°C até 120°C a $4^\circ\text{C}/\text{min}$, e de 120°C a 200°C a $40^\circ\text{C}/\text{min}$ com permanência de 1 min. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio (1,0 mL/min) e o volume de injeção foi de 1 μL . A determinação da concentração dos compostos BTEX foi feita usando uma curva de calibração construída a partir da de padrões externos dos aromáticos, usando padrão analítico Supelco contendo 1000 mg/L de BTEX em metanol. A mistura de etilben-

Tabela 1: Caracterização físico-química do solo areno-argiloso natural utilizado na pesquisa. Fonte: Laboratório de Solos da Universidade Federal do Ceará (2014).

Granulometria								
Amostra	Identificação	Prof. (cm)	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Argila natural	Classificação textural
Poço 1	Solo 1	100	373	457	50	129	45	Areia franca
Poço 2	Solo 2	100	469	398	55	78	45	Areia franca
Poço 3	Solo 3	100	340	479	71	110	54	Areia franca
Propriedades físico-químicas								
Grau de Floculação (g/100g)		Densidade (g/cm³)		Umidade (g/100g)		pH CE dS/m		
	Global	Partícula	0,033 Mpa	1,500 MPa	Água útil	Água		
63	1,50	2,65	5,24	2,95	2,29	5,5		0,25
42	1,57	2,66	5,00	2,76	2,24	6,1		0,26
51	1,56	2,69	5,82	3,12	2,70	6,3		0,23
Complexo sortivo (cmol/kg)								
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	S	CTC	PST
1,50	1,10	0,85	0,20	0,15	1,49	3,65	3,19	5
1,00	1,00	0,19	0,15	0,15	1,49	2,15	3,96	5
1,30	1,20	0,09	0,18	0,15	1,16	2,77	3,79	5
Fertilidade								
C (g/kg)		N (g/kg)		C/N		MO (g/kg)		P _{assimil.} (mg/kg)
1,62		0,16		10		2,79		90
1,68		0,18		9		2,90		101
1,56		0,13		12		2,69		66

zeno e xilenos totais foi designada de “isômeros C₈”, para fins de comparação e simplificação dos resultados.

A caracterização físico-química dos solos natural, contaminado e tratado foi realizada a partir das metodologias descritas nos manuais da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA para a análise de solo (TOMÉ Jr., 1997) e análises químicas de solos, plantas e fertilizantes (SILVA, 2009). As análises físicas realizadas dizem respeito à granulometria, a densidade e ao grau de floculação do solo, enquanto as análises físico-químicas realizadas envolveram: a umidade, o pH, a condutividade elétrica (CE) e o complexo sortivo (cmol/kg), o qual abrange os teores de: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ e Al³⁺, a acidez potencial (H⁺ + Al³⁺), as bases trocáveis - S (soma de Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺), a capacidade de cátions trocáveis - CTC: (S + H⁺ + Al³⁺) e a porcentagem de sódio trocável (PST), além dos teores de C (g/kg), N (g/kg), C/N, matéria orgânica- MO (g/kg) e fósforo (P assimilável, mg/kg), comumente associados à fertilidade do solo.

Para estimativa das eficiências de remoção dos compostos por termodessorção a partir das soluções mono ou multicomponente adicionadas ao solo foi utilizada a relação: $1 - C_f/C_0$, onde C_f corresponde à concentração mg/kg da molécula no solo em um dado tempo reacional t após tratamento térmico e C_0 é a concentração inicial do composto aromático (mg/kg).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização inicial do solo areno-argiloso utilizado nesta pesquisa está apresentada na Tabela 1.

Os resultados da Tabela 1 mostram que o solo estudado é pobre em nutrientes, praticamente sem reser-

vas de nutriente e com baixa capacidade de retenção de água para as plantas (TOMÉ Jr., 1999). Do ponto de vista eletrolítico a condutividade é baixa. Quanto à granulometria, as amostras de solo apresentam-se homogêneas e tipicamente caracterizadas como areia franca. O solo é ácido (pH < 7), o que acarreta deficiência em Ca, Mg e K, toxidez por alumínio, baixa saturação por bases, baixa CTC Efetiva e maior susceptibilidade aos processos erosivos. Com base nessas considerações, o solo do poço 2 por apresentar maiores capacidade de troca de cátions, condutividade, matéria orgânica e fósforo foi utilizado nos demais experimentos de termodessorção. Em tempo, tais características ligadas à polaridade e complexação na composição do solo podem ser úteis para a fixação por adsorção dos compostos orgânicos voláteis em estudo.

Para determinação dos gradientes de temperatura ao longo do reator de termodessorção foram obtidas curvas de distribuição de temperatura nas duas configurações de monitoramento adotadas. A Figura 4 apresenta as curva de distribuição da temperatura no tratamento termodessorção (aquecimento) do solo natural úmido (proporção de 0,5 L de água para 4 kg de solo) segundo as duas configurações experimentais testadas: amostragem em 3 pontos (Figura 4(a)) e amostragem em 4 pontos (Figura 4(b)). As temperaturas correspondentes aos pontos de ebulição do benzeno (80 °C), tolueno (110 °C) e da mistura de isômeros C₈ (150 °C) foram usadas como referências e estão devidamente indicadas para comparação.

A Figura 4 mostra que em ambos os arranjos testados há um gradiente de temperatura ao longo da altura do reator de termodessorção, apresentando regiões mais quentes na parte superior acima da meia-altura do recipiente (pontos 1 e 2 na configuração 1; e, pontos 4 e 5 na configuração 2) e regiões mais frias na parte inferior do recipiente (ponto 3 na configuração 1 ; e, pontos 6 e 7 na configuração 2). Assim, no arranjo 1 os pontos 1, 2 e 3 representam, respectivamente, 27%, 65% e 100% da área aletada do recipiente de tratamento. Comparativamente, no arranjo 2 os pontos 4, 5, 6 e 7 representam respectivamente 10%, 35%, 65% e 90% da coluna de solo contaminado em contato com as aletas. Em ambas as configurações o equilíbrio térmico não foi atingido em 8 horas de operação.

Experimentalmente, para o solo natural úmido, no arranjo 1 (Figura 4(a)) a temperatura de 80 °C (volatilização do benzeno) é atingida entre os 90 e 100 minutos (~ 1,5 h) de aquecimento nos pontos 1 e 2 (mais quentes) e em 125 minutos (~ 2 h) de tratamento no ponto 3 (mais frio). Nos pontos 1 e 2 a temperatura de 110 °C (volatilização do tolueno) é atingida uniformemente en-

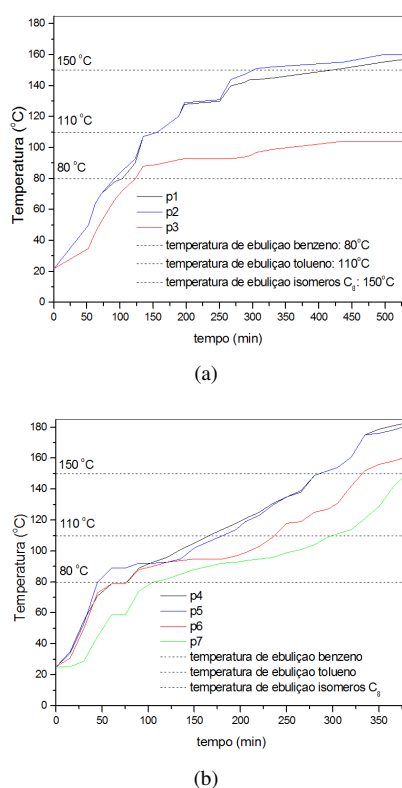


Figura 4: Perfil de temperatura do solo natural úmido (poço 2) nas duas configurações de monitoramento testadas. a) arranjo de 3 pontos (p1, p2 e p3) e b) arranjo de 4 pontos (p4, p5, p6 e p7). Fonte: Autores (2014).

tre 145 - 150 minutos ($\sim 2,5$ h) de processo térmico enquanto que a temperatura de 150 °C (volatilização dos isômeros C₈) só ocorre entre 300 - 390 minutos (5 a 6,5 h). No ponto 3 em 8 horas de operação para o sistema de aquecimento empregado não foi possível atingir as temperaturas de 110 e 150 °C.

Assim na configuração 1 para os pontos de amostragem escolhidos, devido a deficiências no transporte térmico dentro do reator, mostra-se que somente 60% do volume de solo, supondo densidade e porosidade constantes, podem ser efetivamente monitorados, uma vez que somente nos pontos 1 e 2 os três *set points* de temperatura (80, 110 e 150 °C) podem ser atingidos. Esse perfil de temperatura praticamente inviabiliza o uso desse tipo de configuração.

Na Figura 3b, diferente do observado no arranjo 1, a distribuição de pontos adotada permite identificar um maior número de regiões quentes do sistema e portanto, adequadas ao aproveitamento energético, visando a volatilização dos hidrocarbonetos. Assim a temperatura de 80 °C foi atingida nos pontos 4, 5, 6 e 7 para os tempos de 60, 80, 82 e 105 minutos (entre 1 e 1,75 h), respectivamente. Da mesma forma a temperatura de 110 °C foi atingida nesses pontos nos tempos de 165, 180, 235 e 300 minutos (entre 2,75 e 5,00 h), e finalmente a temperatura de 150 °C foi atingida nos tempos de 280, 285, 330 e 380 minutos (entre 4,67 a 6,34 h).

Com base nas discussões acima o arranjo 2 com 4 pontos de monitoramento foi o mais indicado para o acompanhamento do processo, sendo possível nesta configuração avaliar 90% da quantidade de solo contaminado com os aromáticos em estudo. Destacadamente a partir da profundidade de 17 cm (na região do ponto 3 no arranjo 1) um notório efeito de deficiência de homogeneidade térmica impede que sejam atingidas temperaturas superiores a 100 °C no reator após 6,5 h de tratamento térmico, o que inviabiliza a volatilização de compostos mais pesados como o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos.

As Tabelas 2 e 3 a seguir apresentam as eficiências médias de remoção dos compostos BTEX em solução multi e monocomponente, respectivamente, segundo o arranjo 2 adotado. Os ensaios de termodessorção foram realizados em triplicata e os respectivos desvios padrões (SD) das estimativas são também apresentados.

Os resultados da Tabela 2 mostram que nas condições testadas a remoção de BTEX foi total em todos os pontos amostrados (4, 5, 6 e 7), que corresponde a uma cobertura quase total ($\sim 90\%$) da coluna de solo tratado no recipiente de trabalho. Em geral, os desvios padrões observados são muito baixos, o que garante a homogeneidade dos valores obtidos. Estes resultados confir-

REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTEX EM SOLO ARENO-ARGILOSO USANDO PROCESSO DE TERMODESSORÇÃO

Tabela 2: Eficiências de remoção dos compostos BTEX em solução multicomponente em solo areno-argiloso nos diferentes pontos de amostragem do arranjo 2. T = 150 °C, tempo de aquecimento = 6,5 h. Fonte: Autores (2014).

Contaminante (Ponto de análise)	Concentração inicial no solo (mg/kg)	Concentração final no solo (mg/kg)	Eficiência de remoção %	SD
Benzeno (p4)	108,9	0,44	99,6	0,182
Benzeno (p5)	117,6	0,99	99,2	
Benzeno (p6)	113,3	0,66	99,4	
Benzeno (p7)	128,8	0,86	99,3	
Tolueno (p4)	112,5	1,77	98,4	0,618
Tolueno (p5)	108,3	0,22	99,8	
Tolueno (p6)	122,2	0,49	99,6	
Tolueno (p7)	124,5	0,59	99,5	
Isômeros C ₈ (p4)	120,4	1,01	99,2	0,301
Isômeros C ₈ (p5)	122,3	1,55	98,7	
Isômeros C ₈ (p6)	115,5	0,62	99,5	
Isômeros C ₈ (p7)	119,6	0,98	99,2	

: Autores (2014).

Tabela 3: Eficiências de remoção dos compostos BTEX em solução monocomponente em solo areno-argiloso nos diferentes pontos de amostragem do arranjo 2. T = 150 °C, tempo de aquecimento = 6,5 h.

Contaminante (Ponto de análise)	Temp. (°C)	Concentração inicial no solo (mg/kg)	Concentração final no solo (mg/kg)	Eficiência de remoção %	SD
Benzeno (p4)	96	108,9	0,44	99,6	0,182
Benzeno (p5)	93	117,6	0,99	99,2	
Benzeno (p6)	92	113,3	0,66	99,4	
Benzeno (p7)	82	128,8	0,86	99,3	
Tolueno (p4)	153	112,5	1,77	98,4	0,618
Tolueno (p5)	152	108,3	0,22	99,8	
Tolueno (p6)	129	122,2	0,49	99,6	
Tolueno (p7)	110	124,5	0,59	99,5	
Isômeros C ₈ (p4)	184	120,4	1,01	99,2	0,301
Isômeros C ₈ (p5)	181	122,3	1,55	98,7	
Isômeros C ₈ (p6)	161	115,5	0,62	99,5	
Isômeros C ₈ (p7)	152	119,6	0,98	99,2	

: Autores (2014).

mam a aplicabilidade da termodessorção como técnica de remoção de compostos orgânicos com ponto de ebulição inferior a 150 °C em amostras de solo contaminado.

Na Tabela 3 semelhante ao observado nos ensaios com as soluções multicomponentes as eficiências de remoção dos compostos BTEX no modo monocomponente foram bastante elevadas (> 99%). Os desvios padrões encontrados são também baixos e da mesma ordem de grandeza dos ensaios com a mistura dos aromáticos.

Notadamente, os valores de eficiência de termodessorção da Tabela 3 correspondem a concentrações residuais média no solo de 0,93 mg/kg para o benzeno; 1,02 mg/kg para o tolueno e de 1,32 mg/kg para a mistura de etilbenzeno e xilenos (isômeros com oito átomos de carbono). Estas concentrações, por sua vez, ultrapassam a exceção do etilbenzeno, os valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA no 420/2009, posteriormente alterada pela Resolução CONAMA no 460/2013 (CONAMA, 2013), para a presença de hidro-

carbonetos aromáticos voláteis em solos e águas subterrâneas sob a ótica da prevenção (0,03 mg/kg para o benzeno; 0,14 mg/kg para o tolueno; 0,013 mg/kg para os xilenos e 6,2 mg/kg para o etilbenzeno). Do ponto de vista dos limites da investigação (critério de identificação de áreas contaminadas), tais valores de concentração, a exceção do benzeno, são compatíveis com a referência definida para a caracterização de áreas agrícolas. Nesse caso os valores da resolução são de: 0,06 mg/kg para o benzeno; 30 mg/kg para o tolueno; 25 mg/kg para os xilenos e 35 mg/kg para o etilbenzeno.

Em particular, os resultados encontrados neste trabalho são bastante promissores e muito semelhantes aos relatados na literatura. Falciglia, Giustra e Vagliasindi (2011) estudaram a termodessorção em amostras de solo e argila contaminadas com diesel em nível laboratorial. As temperaturas utilizadas variaram entre 100 e 300 °C e os tempos de residência entre 5 e 30 minutos. Os resultados mostraram que a temperatura de 175 °C é suficiente para remoção total dos orgânicos do solo e valores de 250 °C são requeridos para a argila. A cinética de termodessorção foi tipicamente de primeira ordem.

Bonnard et al. (2010) investigaram a termodessorção com técnica de tratamento de solo contaminado com PAHs o qual se mostrava genotóxico para o desenvolvimento de minhocas. Os autores trataram com uma unidade móvel cerca de 30 ton de solo a temperaturas em torno de 500 °C. Os resultados mostraram reduções da concentração inicial de PAHs de 1846 para 101 mg/kg após termodessorção e uma considerável, mas não total, redução da genotoxicidade.

Li et al. (2014) estudaram o tratamento de organoclorados em solos contaminados usando um processo combinado de termodessorção e reator de oxidação. Os autores observaram níveis elevados (> 99%) de remoção de 1,2,3-triclorobenzeno, um halogenado extremamente tóxico.

Chawla e Pourhashemi (2006) estudaram o efeito da temperatura (777 e 1027 °C) e da umidade natural do solo na remoção de naftaleno e do sal sódico do ácido 3-nitrobenzeno sulfônico. Os autores observaram após análises das curvas térmicas regiões muito mais quentes no topo quando comparado às seções de meio e fundo do forno elétrico utilizado (sistema fechado). Os tempos de residência a 777 °C para remoção de 100% de naftaleno (ponto de ebulição de 218 °C) foram de 30, 27 e 25 minutos, respectivamente, para umidades de 18,6; 9,3 e 4,7%; enquanto que para o derivado sulfônicos nas mesmas condições de tratamento os mesmos foram de 40, 30 e 30 minutos.

As Tabelas 4 e 5 a seguir apresentam os resultados

REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTEX EM SOLO ARENO-ARGILOSO USANDO PROCESSO DE TERMODESSORÇÃO

Tabela 4: Caracterização físico-química do solo areno-argiloso (poço 2) úmido e contaminado com benzeno, tolueno, xilenos (soluções monocomponentes) e dos compostos BTEX (solução multicomponente). Fonte: Laboratório de Solos da Universidade Federal do Ceará (2014).

Granulometria									
Amostra	Identificação	Composição Granulométrica						Classificação textural	
		Prof. (cm)	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Argila natural		
Benzeno	poço 2	100	367	476	79	78	39	Areia franca	
BTEX	poço 2	100	380	469	74	77	50		
Tolueno	poço 2	100	342	500	79	79	51		
Isom.C8	poço 2	100	361	489	70	80	44		
Propriedades físico-químicas									
Grau de Floculação (g/100g)		Densidade (g/cm³)		Umidade (g/100g)			pH	CE dS/m	
	Global	Partícula	0,033 Mpa	1,500 Mpa	Água útil	Água			
50	1,60	2,66	9,29	3,03	1,26	6,4	0,15		
35	1,58	2,69	6,69	2,97	1,72	6,3	0,13		
35	1,58	2,74	8,31	2,93	1,38	6,2	0,14		
45	1,58	2,69	8,45	2,81	1,64	6,2	0,14		
Complexo sortivo (cmol/kg)									
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	S	CTC	PST	
0,90	0,80	0,11	0,15	0,10	0,99	2,0	3,0	4	
0,80	0,70	0,09	0,14	0,20	0,99	1,7	2,7	3	
1,00	1,00	0,10	0,13	0,20	0,99	2,2	3,2	3	
0,90	0,80	0,09	0,14	0,20	0,99	1,9	2,9	3	
Fertilidade									
C (g/kg)	N (g/kg)	C/N	MO (g/kg)		P _{assim.} (mg/kg)				
1,77	0,19	10	6,10		90				
1,83	0,20	9	6,31		81				
1,80	0,19	10	6,21		86				
1,92	0,21	9	6,62		80				

Fonte: Laboratório de Solos da Universidade Federal do Ceará (2014).

Tabela 5: Caracterização físico-química do solo areno-argiloso (poço 2) após tratamento por dessorção térmica para remoção de benzeno, tolueno, xilenos (soluções monocomponentes) e dos compostos BTEX em solução multicomponente. Fonte: Laboratório de Solos da Universidade Federal do Ceará (2014).

Granulometria										
Amostra	Identificação	Prof. (cm)	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Argila natural	Classificação textural		
Benzeno	poço 2	100	412	459	65	64	22	Areia franca		
Tolueno	poço 2	100	462	418	70	60	27	Areia franca		
Isom.C8	poço 2	100	252	595	74	79	31	Areia franca		
BTEX	poço 2	100	283	549	86	82	43	Areia franca		
Propriedades físico-químicas										
Grau de Floculação (g/100g)		Densidade (g/cm³)		Umidade (g/100g)			pH			CE dS/m
	Global	Partícula	0,033 Mpa	1,500 Mpa	Água útil	Água				
	66	1,65	2,65	3,13	2,42	0,71	6,3	0,23		
	55	1,67	2,65	3,42	2,78	0,64	6,2	0,27		
	61	1,71	2,41	3,87	2,54	1,33	5,9	0,28		
	48	1,72	2,68	5,56	2,87	1,69	6,1	0,21		
Complexo sortivo (cmol/kg)										
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K	H ⁺ + Al ³⁺	Al ³⁺	S	CTC	PST		
1,00	1,00	0,09	0,18	1,16	0,10	2,3	3,4	3		
1,00	0,80	0,08	0,17	1,32	0,10	2,1	3,4	2		
0,80	0,80	0,08	0,15	0,99	0,15	1,8	2,8	3		
1,80	1,60	0,06	0,17	0,99	0,30	3,6	2,6	1		
Fertilidade										
C (g/kg)	N (g/kg)	C/N	MO (g/kg)			P _{assim.} (mg/kg)				
1,89	0,19	10	2,52			80				
2,13	0,23	9	2,34			86				
1,99	0,17	12	2,41			76				
1,95	0,19	10	2,72			66				

Fonte: Laboratório de Solos da Universidade Federal do Ceará (2014).

da caracterização das amostras de solos contaminados com soluções de BTEX e após tratamento por termodesorção.

A análise do solo contaminado, conforme a Tabela 4 mostra propriedades granulométricas e físico-químicas semelhantes ao solo natural exceto quanto às características de água útil, capacidade de troca catiônica (CTC) e matéria orgânica. Em geral, os teores de matéria orgânica (MO) aumentaram em função da adição das soluções de compostos orgânicos representados pelo benzeno, tolueno, xilenos e gasolina comercial brasileira. Nesse caso é preciso observar que esta matéria orgânica é eminentemente tóxica e pode ser prejudicial ao crescimento de diversas culturas vegetais. Os valores de água útil diminuíram em função do caráter hidrofóbico das moléculas aromáticas que alteram a disponibilidade de água para a planta. Os valores mais baixos da CTC podem ser explicados a partir da redução da cristalinidade dos solos devido à adsorção das moléculas orgânicas e a presença de grupos carregados no solo, os quais dificultam as trocas iônicas com K, Na, Ca e Mg (TOMÉ Jr., 1999). Esse mesmo efeito ocorre com o sódio trocável, embora em menor intensidade.

Para os solos contaminados após tratamento termodesorção, os resultados da Tabela 5 mostram comparativamente que houve redução do teor de matéria orgânica, observando-se valores próximos ao do solo natural, o que caracteriza pouco prejuízo a carga orgânica natural do solo.

Os valores de CTC e PST diminuíram a níveis um pouco menores que o do solo natural, identificando um efeito mais pronunciado de redução das características higroscópicas do solo decorrente da remoção de água por ação térmica e de uma possível desestruturação da cristalinidade de solo, que pode ocorrer nas condições de tratamento aplicadas.

Em geral, o tratamento por dessorção térmica nas condições em estudo quando aplicado ao solo areno-argiloso produz alterações de natureza físico-químicas que não descaracterizam suas potencialidades agrônomicas. Considerando que, em condições naturais, esses solos são quimicamente pobres, os usos e tratamentos termodesorção que favorecem a alteração de suas características físicas são menos desfavoráveis em termos de qualidade ambiental do que do ponto de vista agrônomico, justificando em uma ótica mais simples a sua aplicação.

CONCLUSÕES

Em geral, o processo de termodesorção mostrou-se promissor quanto à remoção dos compostos BTEX do solo estudado. Entre as configurações testadas, o arranjo com 4 seções de amostragem apresenta uma maior abrangência no monitoramento das concentrações dos compostos BTEX na coluna de solo. Nessa condição, foi possível avaliar 90% da quantidade de solo contaminado com os aromáticos em estudo.

Destacadamente a partir da configuração geomé-

trica das resistências empregadas a um notório problema de transferência de calor que impede a homogeneidade térmica do sistema, o que faz com que no fundo do reator (a 1,1 cm da base) não sejam atingidas temperaturas superiores a 100 °C, mesmo após 6,5 h de tratamento térmico, tempo de residência suficiente para a termodessorção dos xilenos, BTEX mais pesados.

Do ponto de vista da eficiência de termodessorção ao longo de uma extensão de 90% da coluna solo, os maiores valores de remoção dos hidrocarbonetos, entre 98,3 e 99,7%, foram encontrados nas condições de: 80 °C e tempo de residência de 2 h para o benzeno, 110 °C e tempo de residência de 5 h para o tolueno e 150 °C e tempo de residência de 6,5 h para a mistura de etilbenzeno e xilenos (isômeros C₈). Esses resultados foram verificados nos modos mono e multicomponentes das soluções de BTEX.

A caracterização agrônômica das amostras após tratamento por dessorção térmica mostra solos com propriedades granulométricas (composição e textura) e físico-química (densidade, pH, umidade, etc) semelhantes. Por outro lado, os parâmetros de teor de matéria orgânica, capacidade de troca de cátions e sódio trocável diminuíram a níveis pouco menores que o do solo natural, identificando um efeito mais pronunciado de redução das características higroscópicas do solo decorrente da remoção de água por ação térmica e de uma possível desestruturação da cristalinidade que pode ocorrer nas condições de tratamento aplicadas.

REFERÊNCIAS

- ARAMBARRI, I.; LASA, M.; GARCIA, R.; MILLAN, E. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1033, n. 2, p. 193 – 203, 2004.
- BARNIER, C.; OUVREARD, S.; ROBIN, C.; MOREL, J. L. Desorption kinetics of pahs from aged industrial soils for availability assessment. *Science of The Total Environment*, v. 470 - 471, p. 639 – 645, 2014.
- BONAARD, S.; DEVIN, S.; LEYVAL, C.; MOREL, J.-L.; VASSEUR, P. The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 73, p. 955 – 960, 2010.
- CHAWLA, R. C.; POURHASHEMI, A. Contaminant removal from dry and wet sands by thermal desorption. *Int. J. Environment and Waste Management*, v. 1, n. 1, p. 39 – 48, 2006.
- CONAMA. *RESOLUÇÃO Nº 460, de 30 de dezembro de 2013*. 2013. Link de Internet. Acesso em: 03/03/2014. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=702>>.
- D'ANNIBALE, A.; ROSETTO, F.; LEOBARDI, V.; FEDERICI, F.; PETRUCCIOLI, M. Role of autochthonous filamentous fungi in bioremediation of a soil. historically contaminated with aromatic hydrocarbons. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 72, n. 1, p. 28 – 36, 2006.
- DUARTE, A. P. L. *Avaliação de propriedades termo-hidráulicas de solos requeridas na aplicação da técnica de dessorção térmica*. Tese (Doutorado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004. 290 f.
- EZQUERRO, O.; ORTIZ, G.; PONS, B.; TENA, M. T. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1035, n. 1, p. 17 – 22, 2004.
- FALCIGLIA, P.; GIUSTRA, M.; VAGLIASINDI, F. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 1, p. 392 – 400, 2011.
- FINE, P.; GRABER, E. R.; YARON, B. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: Abiotic processes. *Soil Technology*, v. 10, p. 133 – 153, 1997.
- FORTE, E. J.; AZEVEDO, M. S.; OLIVEIRA, R. C.; ALMEIDA, R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho - Rondônia. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1539 – 1544, 2007.
- ISO. *11423-1:1997, Water quality - Determination of benzene and some derivatives – Part 1: Head-space gas chromatographic method*. 1997. Disponível em: <http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=19362>. Acesso em: 04 de abril de 2014.
- JIANG, L.; WANG, L.; JIN, Z.; WANG, R.; DAI, Y. Effective thermal conductivity and permeability of compact compound ammoniated salts in the adsorption/desorption process. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 71, n. 0, p. 103 – 110, 2013.
- LEKMINE, G.; BASTOW, T. P.; JOHNSTON, C. D.; DAVIS, G. B. Dissolution of multi-component inapl gasolines: The effects of weathering and composition.

Journal of Contaminant Hydrology, v. 160, p. 1 – 11, 2014.

LI, J.-H.; SUN, X.-F.; YAO, Z.-T.; ZHAO, X.-Y. Remediation of 1,2,3-trichlorobenzene contaminated soil using a combined thermal desorption-molten salt oxidation reactor system. *Chemosphere*, v. 97, p. 125 – 129, 2014.

MOLINER-MARTINEZ, Y. et al. Study of the influence of temperature and precipitations on the levels of BTEX in natural waters. part 1. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 131 – 138, 2013.

RAMOS, U. M. *Estudo da biodegradação de gasolina por bactérias presentes no solo da área de armazenamento e de distribuição de combustíveis no município de Ribeirão Preto*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Ribeirão Preto, São Paulo, 2006. 93 f.

SEMPLE, K.; REID, B.; FERMOR, T. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. *Environmental Pollution*, v. 112, n. 2, p. 269 – 283, 2001.

SILVA, F. C. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. 2. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

TOMÉ Jr., J. B. *Manual para interpretação de análise de solo*. Curitiba: Agropecuária, 1997. P. 247.

TRINDADE, P. V. O. *Avaliação das Técnicas de bioaumentação e bioestimulação no processo de biorremediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2002. 127f.

USEPA. *Hochtief Umwelt Thermal Desorption System. Innovative Technology Evaluation Report*. [S.l.], 1998.

WOOD, P. A. Remediation methods for contaminated sites. In: *Contaminated land and its reclamations*. London: Thomas Telford, 1997. p. 47 – 71.