

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LUANA VITÓRIA HAAS

**CARACTERIZAÇÃO DE SEDIMENTOS FLUVIAIS POTENCIALMENTE
CONTAMINADOS E AVALIAÇÃO DE POSSÍVEIS ALTERNATIVAS DE
RECUPERAÇÃO**

Porto Alegre, Julho de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

LUANA VITÓRIA HAAS

**CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL E AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS DE
RECUPERAÇÃO DE SEDIMENTOS FLUVIAIS POTENCIALMENTE
CONTAMINADOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof^ª. Dr^ª. Andreia Neves Fernandes
Orientadora

Dr^ª. Maria Lucia Kolowski Rodrigues
Co – Orientadora

Porto Alegre, Julho de 2014.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Luiz Carlos e Márcia, por todo o amor, dedicação e força. Por acreditarem em mim, pelo incentivo à leitura e o ingresso nesta jornada, que agora chega ao fim. Por todo o apoio emocional, e financeiro. Enfim, agradeço por tudo.

À Raquel, minha eterna irmãzinha, minha melhor amiga. Nunca imaginei que sentiria tanta saudade de você como senti nesses cinco anos.

Ao Werner, meu noivo, meu amor, companheiro durante toda a jornada. Obrigada pela paciência, pois foram vários os momentos difíceis. Agradeço por todo o carinho, por todo o amor. Obrigada por fazer parte da minha vida, e por deixá-la muito mais feliz!

À Prof^a. Andreia Neves Fernandes, por aceitar orientar este trabalho, pela confiança e conselhos.

À Dr^a. Maria Lucia, pela oportunidade de estágio, pela inspiração na realização deste trabalho. Agradeço também por todos os conselhos, por toda a ajuda, e principalmente, pelo fornecimento de novas visões sobre o meio ambiente.

À Equipe de Amostragem da FEPAM, Celso, Cledion e Gilson pela prontidão em auxiliar a coleta dos sedimentos para este trabalho, como também por todo o apoio na resolução de problemas.

À Talita, Anike, Natália, Camila, Greice, Luana, Vanessa e Jamili pela amizade, companhia durante o curso e momentos de descontração.

Às colegas da FEPAM, Nathalia, Lúcia, Joana e Jovana, pela amizade, conselhos, bons momentos e companhia no almoço.

À Suzi, pela ajuda nas análises e interpretação de dados.

E, também, a todos aqueles que de alguma forma ajudaram ou contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O estudo dos sedimentos fluviais é de grande importância ambiental. Contaminantes muitas vezes indetectáveis na água, podem se concentrar nos sedimentos e causar sérios problemas, pois os mesmos atuam tanto como de sítio de retenção quanto de liberação de agentes tóxicos. Este trabalho visou à caracterização de amostras de sedimentos fluviais, situados na bacia hidrográfica do Guaíba, RS (arroyos da Areia, Portão e Luiz Rau), servindo de base para o estudo e proposta de uma técnica de remediação dos materiais depositados. Os sedimentos foram caracterizados por meio de análises morfológicas, físico-químicas, termais e espectroscópicas. O resultado da análise textural mostrou predominância de silte-argila nas amostras dos arroyos Luiz Rau e Portão e de areia no arroio da Areia. Assim, para viabilizar a comparação dos demais resultados analíticos e tratamentos propostos, a avaliação dos sedimentos foi realizada para a fração fina (<63 µm), que tende a concentrar os contaminantes de interesse. Os dados obtidos com as técnicas de calcinação, análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR) indicaram expressiva ocorrência de matéria orgânica. A determinação do teor de metais resultou em valores de concentração de Hg e Cr acima dos respectivos níveis de efeitos toleráveis à biota, de acordo com a Resolução CONAMA nº 454/2012. Ressalta-se que tanto o Cr quanto o Hg possuem afinidade com a matéria orgânica presente nos sedimentos. Também foram observados teores relativamente altos de enxofre, o que pode denotar formação de sulfetos estáveis e insolúveis com o mercúrio. Os resultados indicam a necessidade de cuidadosa atenção para estes ambientes possivelmente contaminados e de tomada de ações para a sua recuperação. Por conta disto, após a avaliação de diferentes estratégias de remediação constantes na literatura, propõe-se, ao final do estudo de revisão bibliográfica, a alternativa de eletrorremediação para recuperar os sedimentos contaminados. Considerando o estado da arte das técnicas de remediação de sedimentos, a aplicação deste tratamento *in situ* parece ser economicamente viável e ambientalmente correta, pois, conforme a literatura, dispensa a mobilização dos sedimentos, reduz a ressuspensão de contaminantes para a coluna d'água e minimiza riscos a saúde humana e à biota local.

Palavras-chave: sedimento fluvial, eletrorremediação, mercúrio, cromo, enxofre.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - TEL e PEL: limiares dos efeitos para a biota..... | 15 |
| Figura 2 - Minério cinábrio, uma das fontes de mercúrio..... | 16 |
| Figura 3 - Representação de uma camada de capeamento..... | 19 |
| Figura 4 - Ilustração da configuração dos eletrodos durante a eletrorremediação..... | 21 |
| Figura 5 - Ilustração sobre as unidades de disposição confinada de sedimentos..... | 24 |
| Figura 6 - Fluxograma simplificado do processo de lavagem de sedimentos..... | 26 |
| Figura 7 - Classificação granulométrica dos sedimentos..... | 36 |
| Figura 8 - Termograma obtido para a amostra arroio Portão..... | 37 |
| Figura 9 - Termograma obtido para a amostra arroio Luiz Rau..... | 37 |
| Figura 10 - Termograma obtido para a amostra arroio da Areia..... | 38 |
| Figura 11 - Micrografia obtida para o arroio Portão. (a) aumento de 1000 x (b) aumento de 5000 x..... | 39 |
| Figura 12 - Micrografia obtida para o arroio Luiz Rau. (a) aumento de 1000 x (b) aumento de 5000 x..... | 39 |
| Figura 13 - Micrografia obtida para o para o arroio da Areia. (a) aumento de 1000 x (b) aumento de 5000 x..... | 39 |
| Figura 14 - Espectros de infravermelho obtidos para as amostras de sedimentos..... | 40 |
| Figura 13 - Ilustração da configuração dos eletrodos durante a eletrorremediação..... | 43 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Análise granulométrica e classificação textural dos sedimentos..... | 36 |
| Tabela 2 - Resultados físico-químicos na amostra <i>in natura</i> dos sedimentos..... | 42 |
| Tabela 3 - Resultados físico-químicos na fração silte-argila dos sedimentos..... | 42 |
| Tabela 4 - Projetos comerciais desenvolvidos em grande escala no tratamento de sedimentos dragados..... | 46 |
| Tabela 5 - Estimativa de custos referentes a mobilização de equipamentos durante projeto de dragagem..... | 47 |
| Tabela 6 - Custos de tecnologias utilizadas na remediação de sedimentos contaminados..... | 48 |

LISTA DE SIGLAS

AAS - do inglês *atomic absorption spectroscopy*

AAS/CV - do inglês *cold vapor atomic absorption spectroscopy*

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DTPA - ácido dietilenotrinitro penta-acético

EDDA - ácido etilenodiimino di-acético

EDTA - ácido etilenodiamino tetra-acético

EPTs - elementos potencialmente tóxicos

FAAS - do inglês *flame atomic absorption spectroscopy*

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler

FT-IR - espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

HPA - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

ICP/OES - do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*

MEV - microscopia eletrônica de varredura

PCB - bifenilas policloradas

PVC - policloreto de vinila

TGA - do inglês *thermogravimetric analysis*

US EPA - do inglês *United States Environmental Protection Agency*

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 | ESTADO DA ARTE | 11 |
| 2.1 | Sedimentos..... | 11 |
| 2.1.1 | Formação dos sedimentos..... | 11 |
| 2.1.2 | Características dos sedimentos..... | 13 |
| 2.2 | Resolução CONAMA nº 454/2012..... | 14 |
| 2.3 | Mercúrio, cromo e enxofre..... | 15 |
| 2.3.1 | Mercúrio (Hg)..... | 15 |
| 2.3.2 | Cromo (Cr)..... | 16 |
| 2.3.3 | Enxofre (S)..... | 17 |
| 2.4 | Remediação dos sedimentos..... | 18 |
| 2.4.1 | Tratamentos <i>in situ</i> | 18 |
| 2.4.1.1 | Capeamento..... | 18 |
| 2.4.1.2 | Solidificação/Estabilização..... | 19 |
| 2.4.1.3 | Eletrorremediação..... | 20 |
| 2.4.2 | Tratamento <i>ex situ</i> | 23 |
| 2.4.2.1 | Confinamento..... | 24 |
| 2.4.2.2 | Separação e Lavagem..... | 25 |
| 3 | OBJETIVOS | 29 |
| 4 | PROPOSTA TECNOLÓGICA | 30 |
| 5 | MATERIAIS E MÉTODOS | 31 |
| 5.1 | Seleção da área de estudo..... | 31 |
| 5.2 | Coleta e preparo dos sedimentos..... | 33 |
| 5.3 | Caracterização dos sedimentos..... | 34 |
| 5.3.1 | Análise granulométrica..... | 34 |
| 5.3.2 | Teor de matéria orgânica..... | 34 |
| 5.3.3 | Análise termogravimétrica..... | 34 |
| 5.3.4 | Microscopia eletrônica de varredura..... | 34 |
| 5.3.5 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)..... | 35 |
| 5.3.6 | Mercúrio, cromo e enxofre..... | 35 |

| | | |
|----------|--|----|
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 36 |
| 6.1 | Caracterização dos sedimentos..... | 36 |
| 6.1.1 | Análise Granulométrica..... | 36 |
| 6.1.2 | Análise termogravimétrica (TGA)..... | 37 |
| 6.1.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 38 |
| 6.1.4 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT - IR)..... | 40 |
| 6.2 | Determinação de cromo, mercúrio, enxofre e matéria orgânica..... | 41 |
| 6.3 | Proposta tecnológica – Tratamento dos sedimentos via utilização de eletrorremediação/ eletroquímica..... | 43 |
| 6.3.1 | Mercúrio (Hg)..... | 43 |
| 6.3.2 | Cromo (Cr)..... | 44 |
| 7 | AVALIAÇÃO DE CUSTOS | 46 |
| 8 | CONCLUSÕES | 49 |
| 9 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 50 |

1 INTRODUÇÃO

Todos os anos, milhões de toneladas de resíduos tóxicos são gerados pelas atividades humanas, resultando na introdução de contaminantes nos corpos d'água, como elementos potencialmente tóxicos e outros compostos orgânicos de natureza complexa. Além disso, pelo fato das técnicas de gerenciamento de resíduos terem sido ineficientes no passado, muitos ambientes aquáticos foram comprometidos, gerando impactos negativos na qualidade das águas superficiais e dos sedimentos. Os prejuízos causados por essas práticas inadequadas podem afetar aspectos ambientais, econômicos e sociais, devido à perda de ecossistemas, efeitos danosos à saúde humana e animal, queda na produtividade agrícola, perdas de locais de recreação, dentre outros (VIRKUTYTEA, 2002; PATKOWSKA *et al.*, 2005).

Os impactos negativos à qualidade dos corpos d'água são, em grande parte refletidos na presença de sedimentos contaminados, havendo possibilidade de liberação de agentes tóxicos para o meio circundante. Contaminantes muitas vezes indetectáveis na água tendem a acumular-se nos sedimentos em teores elevados, podendo ser liberados para a coluna d'água, mesmo em longos períodos de tempo e após a fonte poluidora ser controlada. Os sedimentos têm potencial de expor os organismos aquáticos a vários tipos de contaminantes, podendo provocar bioacumulação e mesmo magnificação ao longo da cadeia alimentar (RUSSELL *et al.*, 2001).

Nas últimas décadas, soluções inovadoras para a remoção de contaminantes de sedimentos foram investigadas e acredita-se que algumas sejam bastante promissoras para minimizar problemas decorrentes da poluição aquática. Diante deste cenário, propõe-se, neste estudo, avaliar baseando-se na literatura científica a viabilidade de tecnologias para a remediação de sedimentos contaminados por elementos potencialmente tóxicos, mais especificamente, o mercúrio, o cromo e o enxofre.

2 ESTADO DA ARTE

A revisão bibliográfica a seguir aborda características dos sedimentos; descreve aspectos da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 454/2012, que trata de sedimentos dragados; apresenta características dos elementos potencialmente tóxicos focalizados no estudo (cromo, mercúrio e enxofre); e, principalmente, discorre sobre algumas técnicas de remediação usadas no tratamento de sedimentos.

2.1 Sedimentos

Os sedimentos são constituídos por camadas de partículas minerais e orgânicas finamente granuladas, que se depositam no fundo de corpos de água, como rios, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. São formados, principalmente, por silicatos, argilominerais, matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. A proporção da composição das partículas pode variar, de matéria mineral pura até a predominância de matéria orgânica (BAIRD, 2002).

Os sedimentos são considerados de grande importância em ambientes aquáticos, pois além de formarem um substrato que pode suportar ecossistemas complexos, também são o repositório de uma variedade de contaminantes biológicos e químicos, entre os quais merecem destaque os elementos potencialmente tóxicos. Estes elementos podem ser transferidos através da cadeia alimentar aquática, via contato direto dos organismos com o sedimento ou por exposição à fração com maior biodisponibilidade, presente nas águas intersticiais (MANAHAN, 1999; SIMPSON, *et al.*, 2005).

2.1.1 Formação dos sedimentos

Processos químicos, físicos e biológicos podem resultar na deposição de sedimentos nos fundos dos corpos d'água. Material sedimentar pode simplesmente ser carregado por erosão ou por descamação de encostas ou margens. De acordo com Manahan (1999), os sedimentos podem ser formados por simples reações de

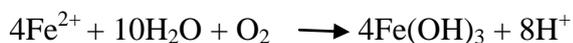
precipitação. Quando uma corrente rica em hidrogenofosfato entra em um corpo d'água com alta concentração de íons cálcio, acontece a reação descrita abaixo, produzindo hidroxiapatita:



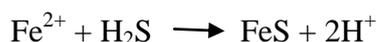
Sedimentos ricos em carbonato de cálcio são formados quando há liberação de dióxido de carbono em águas com altos níveis de cálcio.



A oxidação de formas reduzidas de um elemento pode resultar na transformação de uma espécie insolúvel, como ocorre quando Fe^{2+} é oxidado para o íon Fe^{3+} , com formação do precipitado hidróxido de ferro (III).



A diminuição no pH pode resultar na produção de ácido húmico. A atividade microbiana é responsável pela formação de grandes quantidades de óxidos de Fe^{3+} , resultado da extração de energia na oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} . Em condições anaeróbias, algumas bactérias utilizam o sulfato de ferro como receptor de elétrons, no qual, a combinação destes mecanismos resulta na seguinte reação de precipitação, que forma uma camada preta de sulfeto de ferro II.



Além dos mecanismos naturais, as contribuições antropogênicas exercem forte influência sobre a constituição de sedimentos. De acordo com Polleto (2008), concentrações elevadas de contaminantes em sedimentos são bastante comuns em áreas urbanas e industrializadas, com destaque para os elementos potencialmente tóxicos. Devido à sua persistência, toxicidade e potencial de bioacumulação, estes elementos podem causar graves danos ambientais e oferecer sérios riscos à biota. Dentre as importantes rotas de introdução de elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos, podem ser citadas a rede de drenagem pública, o lançamento de resíduos industriais, a contribuição difusa de áreas agrícolas, a deposição atmosférica e a contribuição do tráfego veicular (GROMAIRE *et al*, 2001).

2.1.2 Características dos sedimentos

No desenvolvimento de estudos ambientais que envolvem a avaliação de possíveis tratamentos para a remediação de sedimentos contaminados, é essencial conhecer as características dos materiais depositados, que podem variar amplamente nos diferentes corpos d'água. De acordo com Baird (2002) deve-se considerar que a retenção de elementos potencialmente tóxicos está principalmente associada aos seguintes mecanismos:

- Adsorção sobre as partículas minerais, principalmente as argilas, que apresentam grande área superficial, carregada negativamente;
- Complexação com os compostos húmicos da matéria orgânica;
- Reações de precipitação.

Conforme SIMPSON *et al.* (2005), uma caracterização inicial dos sedimentos passa obrigatoriamente pela análise granulométrica. A diferença entre tamanhos de partículas pode influenciar na capacidade de interação entre o sedimento e os contaminantes, influenciando no potencial de retenção/liberação de agentes tóxicos.

Os contaminantes tendem a estar associados com os sedimentos mais finos (silte e argila), do que com as frações areia e cascalho, pois os primeiros possuem maior área superficial e mais sítios de ligação. Segundo Horowitz (1991), existe uma correlação entre a diminuição do tamanho de partículas e aumento da concentração de elementos traço, confirmando a influência da área superficial das partículas menores. De acordo com Mudroch e Azcue (1995), os sedimentos com granulometria fina (<63 µm), em consequência de suas características peculiares, favorecem diferentes processos de sorção e troca iônica, e, além disso, apresentam maior capacidade de acumulação de metais. A presença de matéria orgânica também aumenta a afinidade dos contaminantes metálicos e orgânicos apolares com os sedimentos (SIMPSON *et al.*, 2005; REIS; LODOLO; MIERTUS, 2007). De acordo com Förstner e Wittmann (1981), as substâncias orgânicas possuem a capacidade de:

- Complexar metais e aumentar a solubilidades destes;
- Reduzir a toxicidade do metal e alterar a disponibilidade para a biota;
- Alterar a distribuição entre as formas reduzidas e oxidadas.

A matéria orgânica é constituída, em sua maioria, por substâncias húmicas mais estáveis, de difícil degradação. Essas substâncias são formadas a partir da ação biológica sob os resíduos orgânicos, como também pela polimerização dos compostos orgânicos processados até a síntese de macromoléculas resistentes à degradação biológica (CAMARGO *et al.*, 1999).

A reatividade da matéria orgânica deve-se ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como: hidroxilas, carboxilas, cetonas, ésteres e éteres. Os materiais húmicos têm uma grande afinidade pelos cátions de metais, de maneira que os extraem da água que passa através deles por meio de processos como quelação de íons metálicos, reações de troca catiônica e formação de complexos com outros constituintes inorgânicos como óxidos metálicos e argilas. A fixação de cátions metálicos ocorre, em grande parte, por meio da formação de complexos com os íons metálicos através dos grupos –COOH dos ácidos húmicos e fúlvicos. No caso destes, as interações mais importantes envolvem provavelmente um grupo –COOH e um grupo –OH ligados aos carbonos adjacentes de um anel benzênico da estrutura polimérica, de maneira que o metal M^{2+} substitui dois átomos de hidrogênio (BAIRD, 2002; MALCOLM, 1990, *apud* SILVA, 2001). Os ácidos húmicos formam normalmente complexos insolúveis em água, ao passo que os complexos dos ácidos fúlvicos, de menor tamanho, são solúveis em água (BAIRD, 2002).

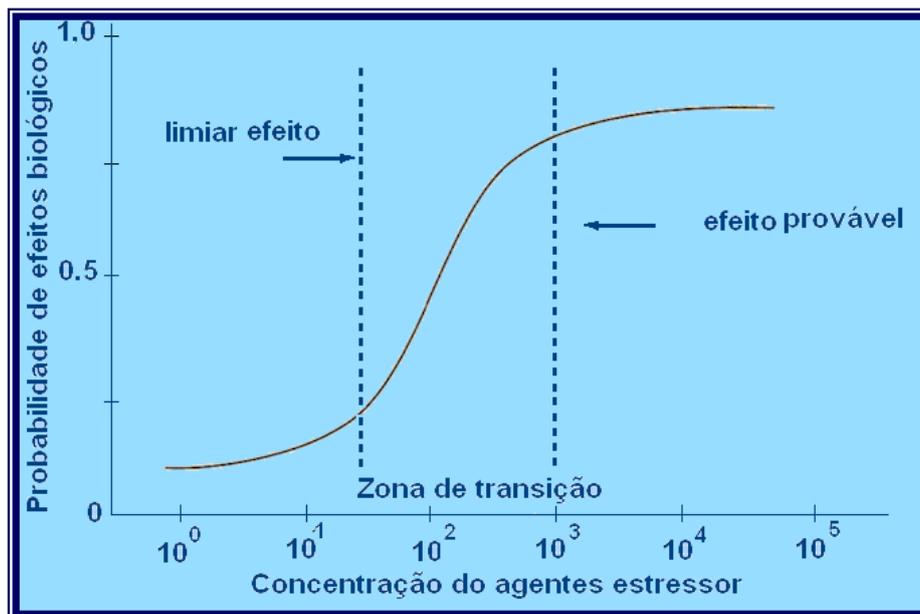
Outro parâmetro cuja avaliação é importante nos sedimentos refere-se ao enxofre, devido ao vínculo de seu estado de oxidação com processos de imobilização e liberação de metais. Vários estudos abordam o papel do enxofre na produção da forma tóxica de mercúrio (dimetilmercúrio), através de processos intermediados por bactérias anaeróbicas redutoras de sulfato (BENOIT *et al.*, 2001 e USGS, 2004, *apud* RODRIGUES, 2007).

2.2 Resolução CONAMA nº 454/2012

Atualmente, a legislação brasileira estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional por meio da Resolução CONAMA nº 454/2012. Os níveis de classificação do material a ser dragado baseiam-se no Guia Canadense de Qualidade de Sedimentos para Proteção da Vida Aquática, elaborado pelo Conselho de Ministros de

Meio Ambiente do Canadá (CCME, 1999, atualizado em 2002). A Figura 1 baseia-se no guia canadense, no qual TEL (*threshold effect level*) é o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, e PEL (*probable effect level*) é o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. A Resolução CONAMA n° 454/2012 referencia esses critérios como Nível 1 e Nível 2, respectivamente.

Figura 1 – TEL e PEL: limiares dos efeitos para a biota.



2.3 Mercúrio, cromo e enxofre

2.3.1 Mercúrio (Hg)

O mercúrio é um elemento que pode estar no estado líquido à temperatura ambiente (ponto de fusão 38,9°C) e ter alta pressão de vapor ($1,9 \times 10^{-9}$ torr), e é o único elemento, além dos gases nobres, que pode existir como gás monoatômico (HUTCHISON e ATWOOD, 2003). Possui também, a propriedade de dissolver metais e formar amálgamas, sendo esta a razão de ser expansivamente utilizado na extração de ouro, prata e outros metais na mineração (HUTCHISON e ATWOOD, 2003).

Dos minerais que contêm mercúrio, a principal fonte é o cinábrio (Figura 2), que é formado por sulfeto de mercúrio (HgS). O principal depósito deste mineral encontra-se na Espanha (PENNINGTON, 1959). No ambiente, o mercúrio pode ocorrer

naturalmente na forma de depósitos naturais, em vulcões, queimadas em florestas e emissões oceânicas. Pode também ser originário de atividades antrópicas, como mineração, produção de cloroalcalis e pela combustão de combustíveis fósseis (RENZONI; ZINO; FRANCHI, 1997; BAIRD, 2002). No meio aquático, o mercúrio, pode ser encontrado nas formas (Hg^0), inorgânica (Hg^{+2} e Hg_2^{+2}) e na forma de mercúrio orgânico.

Figura 2 – Minério cinábrio, uma das fontes de mercúrio.



Em temperaturas relativamente baixas, o Hg é estável e não reage com ar, amônia, dióxido de carbono, óxido nitroso ou oxigênio. Ele se combina com halogênios e enxofre. Não é atacado por ácido clorídrico, mas sim por ácido sulfúrico concentrado (PENNINGTON, 1959).

A forma mais perigosa do mercúrio é o dimetil-mercúrio, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, o qual é formado em sedimentos de rios e lagos, especialmente sob condições anaeróbicas, quando bactérias e micro-organismos anaeróbios convertem Hg^{2+} em $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. O composto é solúvel nos tecidos dos animais, onde pode sofrer bioacumulação e biomagnificação. Pode atravessar as barreiras sangue-cérebro e placenta humana, sendo um risco duplo aos organismos expostos. O mercúrio afeta o sistema nervoso central, como também os rins e o fígado, podendo causar graves danos aos seres humanos (BAIRD, 2002).

2.3.2 Cromo (Cr)

O cromo é um metal que pode ser encontrado em três formas principais no ambiente, como Cr^0 , cromo trivalente (Cr^{3+}), e como cromo hexavalente (Cr^{6+}), sendo

esta a forma mais tóxica. O cromo na forma elementar não ocorre naturalmente, e é altamente resistente ao ataque químico. O metal é muito utilizado em vários ramos, como na indústria do aço, de pigmentos, conservantes de madeira, galvanoplastia, acabamento de metais, tintas, curtimento de couro, têxteis e fabricação de produtos químicos (HOPKINSON; CUNDY, 2007).

As formas trivalente e hexavalente existem no meio ambiente, sendo que a ocorrência desta última pode indicar uma origem antrópica (HOPKINSON; CUNDY, 2007). Em sedimentos, o Cr^{3+} pode ser encontrado na forma de hidróxidos e óxidos, adsorvidos nas partículas de argila, na matéria orgânica, ou em outras superfícies carregadas negativamente (DEFRA, 2002). Além de apresentar uma toxicidade relativamente mais baixa, o cromo trivalente é essencial para o organismo humano (HOPKINSON; CUNDY, 2007).

O cromo hexavalente é bastante tóxico, sendo classificado pela *International agency for Research on Cancer* (IARC) e *US Environmental Protection* como carcinogênico e potencialmente mutagênico. A exposição pode ocorrer por inalação, ingestão ou exposição dermal (DEFRA, 2002).

2.3.3 Enxofre

O enxofre é um elemento químico não-metálico, pouco solúvel em água, com densidade de 2 g cm^{-3} . O ponto de fusão é em torno de 115°C e possui massa atômica de $32,06 \text{ g mol}^{-1}$. Apresenta coloração amarela, variando entre as cores verde e vermelho, em função da presença de impurezas (TEIXEIRA, 2001).

Geralmente, pode ser encontrado na forma de sulfeto, sulfato e como enxofre elementar. Depois do oxigênio e do silício, é o constituinte mais abundante dos minerais. Na natureza, sob forma de enxofre livre, ocorre principalmente em depósitos vulcânicos ou sedimentares (PEIXOTO, 2002).

A coloração escura dos sedimentos pode ser devido à presença de sulfetos, como também pela presença de matéria orgânica. Nos sedimentos, há formação de pirita, quando esta é precipitada pela ação de bactérias que reduzem o sulfato a sulfeto. Este reage com o ferro dissolvido ou com minerais reativos contendo ferro, para formar a triolita (FeS), que é instável e transforma-se em pirita (FeS_2) (MANAHAN, 1999).

O enxofre possui várias utilidades, mas a principal, com mais de 87% de utilização, é na sua transformação em ácido sulfúrico, o principal insumo da indústria de fertilizantes. Outros usos incluem: formulações de pigmentos e tintas, na siderurgia, na vulcanização da borracha, como também em formulações de inseticidas e fungicidas. Na forma de dióxido ou sulfito, é utilizado para preservar sucos de frutas e vinhos. (TEIXEIRA, 2001).

2.4 Remediação de sedimentos

A remediação de sedimentos consiste na utilização de um tratamento biológico, físico, químico ou de tecnologias para reduzir as concentrações dos contaminantes. As técnicas agem separando, destruindo ou convertendo os contaminantes em formas menos tóxicas, como também os estabilizando em sólidos resistentes a erosão. O principal parâmetro para a escolha de cada técnica depende da classificação textural do sedimento (REIS, LODOLO, MIERTUS, 2007).

De acordo com Peng *et al.* (2009), existem dois tipos de estratégias adotadas para a remediação de sedimentos contaminados por metais. A primeira delas é realizada no próprio local de contaminação (*in situ*) e geralmente envolve a estabilização dos metais em partículas (imobilização). A segunda (*ex situ*) envolve a dragagem dos sedimentos e a separação dos metais com técnicas como lavagem e flotação.

A dragagem e o confinamento de sedimentos são as técnicas mais estabelecidas e utilizadas na gestão de sedimentos contaminados (US EPA, 1994). Embora a dragagem seja necessária em operações de manutenção de hidrovias, ela não é uma técnica ideal para a remediação, pois permite a ressuspensão de contaminantes, que podem contaminar a coluna d'água.

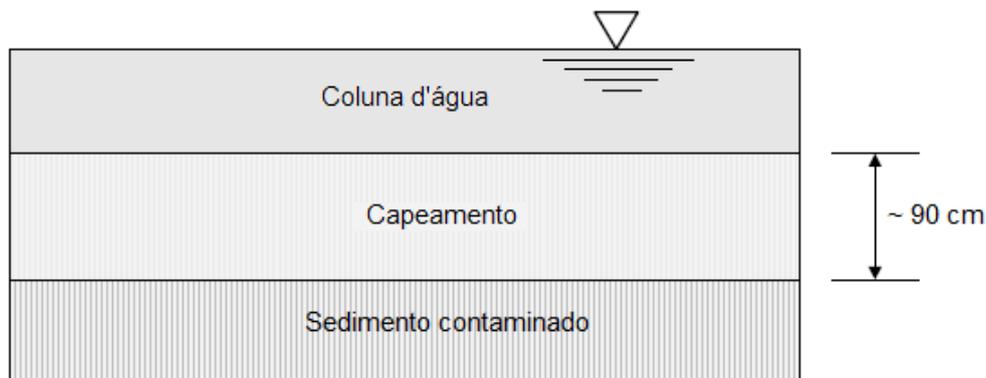
2.4.1 Tratamentos in situ

2.4.1.1 Capeamento

Capeamento *in situ* refere-se à técnica de recobrir a camada de sedimentos contaminados com uma camada de material limpo (Figura 3). Esta camada geralmente é constituída por material granular, como sedimentos descontaminados, areia ou

cascalho. Revestimentos mais complexos envolvem a utilização de materiais impermeáveis ou não em múltiplas camadas, que podem conter elementos que atenuem o fluxo de contaminantes (REIS; LODOLO; MIERTUS, 2007).

Figura 3 - Representação de uma camada de capeamento.



Fonte: Adaptado de Reis *et al.* (2007).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (US EPA) (2005), dependendo do tipo de contaminantes e das características do meio, o capeamento é projetado para reduzir o risco de acordo com os seguintes itens: (a) O isolamento deve ser suficiente para reduzir a exposição devido ao contato direto com a água, e para reduzir a capacidade de movimentação de organismos até os sedimentos; (b) O isolamento dos contaminantes deve ser suficiente para evitar a ressuspensão ou transporte para outros locais; (c) Deve ocorrer estabilização química para evitar a liberação dos contaminantes até a coluna d'água.

2.4.1.2 Solidificação/Estabilização

O tratamento de estabilização química ou solidificação tem o propósito de reduzir a mobilidade de poluentes, ao misturar a matriz contaminada com agentes reativos, capazes de solidificá-la ou de fixá-la em uma forma estável. O processo produz blocos com os resíduos, que possuem alta integridade estrutural, são capazes de resistir à lixiviação e reduzem a mobilidade do contaminante, o que permite a disposição segura ou a própria permanência do sedimento no local (US EPA, 2005). As condições de mistura e temperatura de cura são os fatores principais que influenciam a eficiência do método (KITA; KUBO, 1983).

Algumas destas técnicas incluem a solidificação com cimentos ou silicatos injetados, ou microencapsulados. Os reagentes da solidificação podem ser injetados nos

sedimentos na forma líquida/pastosa. Tubos podem ser utilizados para distribuir os reagentes na profundidade adequada. Também existe a imobilização química, que minimiza a solubilidade de metais com o controle de pH (US EPA, 2005).

Em destaque, materiais utilizados para a estabilização de metais incluem cal, cinzas e cimento. Para elementos como arsênio, chumbo, Cr^{6+} e mercúrio, a técnica só é viável se poucas opções de tratamento estiverem disponíveis. Já o cádmio, cobre e zinco podem ser estabilizados por esta técnica. Caso um depósito contaminado por Cr^{6+} seja remediado com esta técnica, é necessária a redução do cromo hexavalente para o estado trivalente (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

O uso de cimento ou silicatos na solidificação é bastante econômico, especialmente se o produto final for ser utilizado benéficamente. Quando há mais tipos de metais no sedimento, o tratamento não é tão efetivo. É importante ressaltar que o volume após o tratamento pode aumentar em torno de 30%. Os custos envolvidos no tratamento estão na faixa de US\$ 30,00 a US\$ 250,00 (R\$ 67,00 – R\$ 560,00) por tonelada (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

2.4.1.3 Eletrorremediação

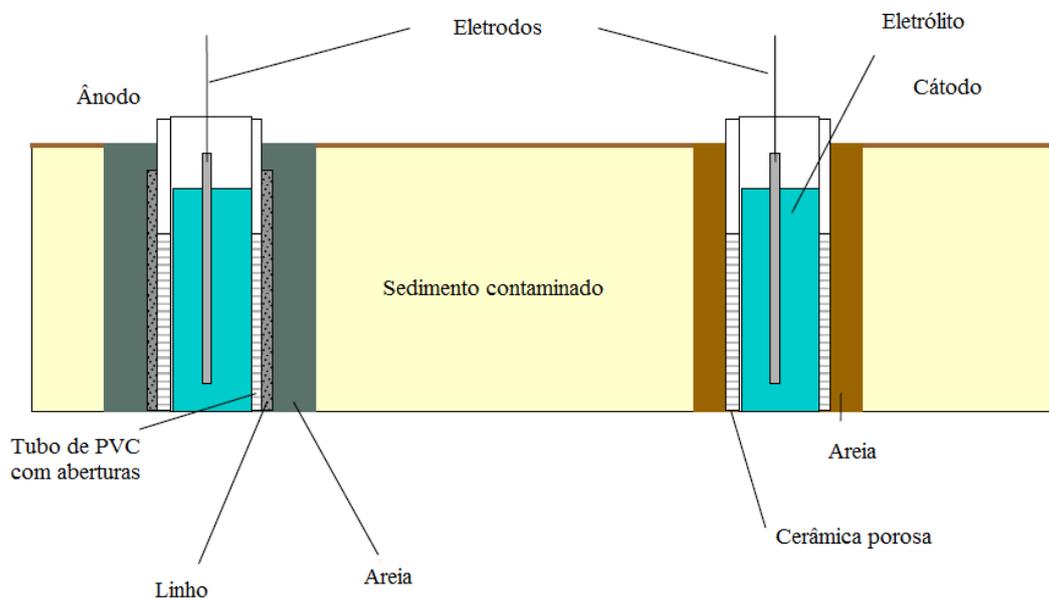
A eletrorremediação é uma tecnologia proposta como um método promissor para a descontaminação de solos e sedimentos formados por partículas finas. Possui a vantagem de tratar materiais muito finos e com baixa permeabilidade, como também permite o deságue e a remoção de sais e contaminantes inorgânicos em um único estágio. O processo pode ser aplicado tanto *in situ* quanto *ex situ* (ALSHAWABKEH; BRICKA; GENT, 2005). De acordo com Reddy e Cameselle (2009), o método de eletrorremediação baseia-se na aplicação de uma corrente elétrica direta contínua (DC) de baixa intensidade, com o objetivo de mobilizar contaminantes na forma iônica, e recolhê-los nos eletrodos.

A corrente direta contínua (DC), na ordem de mA cm^{-2} é aplicada na área transversal dos eletrodos, ou então, uma diferença de potencial na ordem de V cm^{-1} pode ser aplicada entre os eletrodos. Como resultado, os contaminantes são transportados por eletro-osmose e eletromigração para o cátodo ou para o ânodo (AL-HAMDAN; REDDY, 2008). De acordo com Acar e Alshawabkeh (1993), os fenômenos que acontecem durante a eletrorremediação são:

- **Eletromigração:** refere-se ao movimento de cátions e ânions sob a influência de um campo elétrico. Os cátions, íons carregados positivamente, migram para cátodo, e os ânions, carregados negativamente, migram para o ânodo;
- **Eletro-osmose:** é o transporte da água presente nos poros dos sedimentos, a partir do ânodo para o cátodo de uma célula eletrolítica;
- **Eletroforese:** refere-se ao movimento de partículas carregadas ou colóides sob influência de campo elétrico. Contaminantes ligados a partículas móveis podem ser transportados desta maneira.

Os eletrodos são inseridos no sedimento (Figura 4) e uma corrente direta é aplicada, o que induz a movimentação de espécies iônicas. Íons metálicos, amônia na forma iônica e poluentes com carga positiva movimentam-se através do cátodo. Ânions como cloreto, cianeto, nitrato, ou outros íons negativos movem-se através do ânodo (REDDY; CAMESELLE, 2009).

Figura 4 – Ilustração da configuração dos eletrodos durante a eletrorremediação.

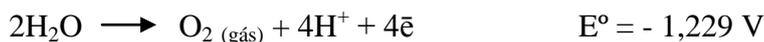


Fonte: Adaptado de US Army Environmental Center.

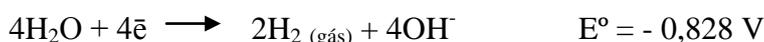
Como o processo não é controlado externamente, a aplicação da DC nos eletrodos imersos resulta na oxidação no ânodo, gerando uma frente ácida, com pH menor que 2, enquanto no cátodo há redução, e geração de frente básica, com pH maior

do que 12 (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993). Com a aplicação do campo elétrico, acontece a decomposição de água nos eletrodos. No ânodo, há oxidação, com geração de oxigênio (O_2) e íons H^+ . No cátodo, há redução da água, com geração de gás H_2 e hidroxila OH^- (REDDY; CAMESELLE, 2009).

Reação no ânodo:



Reação no cátodo:



Com a decomposição da água na eletrólise, ácido é produzido no ânodo e solução alcalina no cátodo. Desse modo, o pH no cátodo aumenta, enquanto o pH no ânodo diminui, gerando migração de H^+ do ânodo e OH^- do cátodo para o sedimento, criando uma mudança no pH do mesmo durante os estágios iniciais do processo.

O transporte dos íons H^+ é aproximadamente duas vezes mais rápido que os íons OH^- . Então, a menos que a capacidade de transporte do íon hidrônio seja retardada pela capacidade tamponante do sedimento, este estará acidificado próximo aos eletrodos. A acidificação resulta na solubilização dos contaminantes por processos de dessorção e dissolução. Os contaminantes na forma iônica migram para o eletrodo com carga oposta à corrente aplicada (eletromigração), ou via eletro-osmose, permitindo sua extração pelos eletrodos. A taxa de migração de íons pode variar dependendo das espécies de contaminantes presentes e por suas características, como o grau de adsorção dos contaminantes pelas partículas do sedimento, como também pelo efeito de complexação de cátions metálicos com a matéria húmica, e formação de precipitados muito estáveis com carbonatos e sulfetos, o que dificulta a disponibilidade para a migração.

O efeito de eletro-osmose é fortemente dependente da natureza da dupla camada elétrica, que se encontra na interface sólido-líquido. As melhores taxas de transporte foram observadas em sedimentos e solos de granulometria fina (siltes-argilosos), com grande área superficial e baixa condutividade elétrica (KELSH, 1996). Os contaminantes que podem ser removidos dos sedimentos com emprego dessa técnica são:

- Metais, como: chumbo, cádmio, cobre, cromo, mercúrio, níquel e zinco;

- Espécies radioativas;
- Ânions tóxicos, como nitratos e sulfatos;
- Cianetos;
- Hidrocarbonetos de petróleo;
- Misturas de contaminantes;
- Hidrocarbonetos halogenados;
- Hidrocarbonetos poliaromáticos;
- Poluentes orgânicos não-aromáticos (benzeno, tolueno, xileno).

A melhor abordagem de aplicação da eletrorremediação é utilizar a acidez formada pelo ânodo para dessorção dos metais, como também evitar a predominância de sítio básico formado pelo cátodo. Este procedimento funciona para Cd, Cu e Zn.

O maior desafio para a remediação de metais pelo método da eletrorremediação é obtê-los na forma iônica. Em geral, os metais estão adsorvidos muito fortemente com as partículas dos solos e sedimentos (via complexos e precipitados), e a dessorção é necessária para obter-se uma remediação efetiva. Nos casos em que a frente ácida do ânodo não é suficiente para promover a dessorção dos metais, é necessário adicionar compostos químicos que auxiliem e aumentem o grau de dessorção. Os casos são os seguintes:

- Matrizes com grande capacidade tamponante;
- Sedimentos poluídos com Cr (VI), As (III) e Hg⁰;
- Elementos potencialmente tóxicos presentes na forma de compostos estáveis, que são insolúveis ou pouco solúveis em ácidos;
- Vários tipos de contaminantes.

Os aditivos podem ser aqueles que manipulam as condições da matriz, ou que auxiliam a dessorção dos metais pela formação de complexos solúveis em ácidos. Procedimentos que melhoram a desempenho da eletrorremediação são a diminuição do tempo e combinação de técnicas com a eletrorremediação.

2.4.2 Tratamento ex situ

A remoção ou escavação de sedimentos de um corpo d'água é conhecida como dragagem, que tem o objetivo de remover o material contaminado, com o mínimo de

liberação dos contaminantes para o ambiente aquático. A dragagem envolve a penetração mecânica da draga, e a subsequente retirada do material de fundo (REIS *et al.*, 2007).

Geralmente, após a dragagem, um pré-tratamento é necessário para a remoção de detritos e remoção da água dos sedimentos. Os detritos podem ser diversos materiais, como pneus, concreto, cascalho, dentre outros utensílios. Os detritos maiores são removidos por retroescavadeiras, enquanto os menores por peneiras (US EPA, 1994). A retirada de água também pode ser necessária em alguns processos, demandando o uso de centrífugas, filtros de prensa, de pratos ou de membrana. De acordo com Mulligan, Yong e Gibbs (2001), estes métodos não são adequados quando o sedimento é classificado como silte-argila.

Em um projeto em conjunto com o “*Environment Canada*”, sedimentos contaminados com metais foram removidos do Porto de Sorel, no rio St. Lawrence. Foi retirada a água do sedimento, o qual, em seguida, foi tratado. Uma prensa rotatória com aditivos foi utilizada na remoção de água. O processo retirou cerca de 30% dos metais, mas elevou o custo da dragagem e da disposição em 30% (ENVIRONMENTAL CANADA, 1995 *apud* MULLIGAN; YONG, GIBBS, 2001).

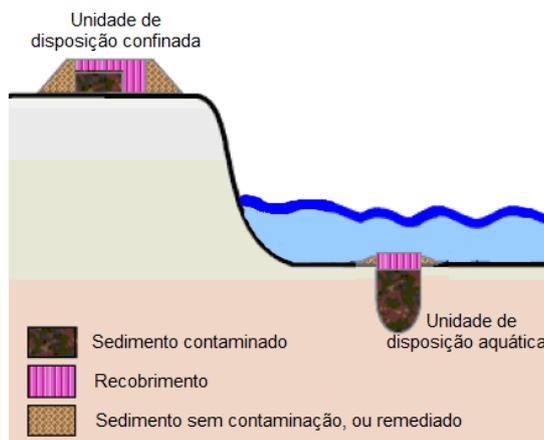
2.4.2.1 Confinamento

Disposição confinada é a colocação de material dragado em um local seguro, que possua controle das taxas de perdas de contaminantes. Os dois tipos de instalações para o confinamento são os aterros comerciais e as unidades de disposição confinada (CDF) (Figura 5). Tecnicamente, o projeto de confinamento é o mesmo para ambos os tipos de instalações. A principal diferença é o tipo de material a ser disposto. Aterros municipais e comerciais são construídos para receber uma variedade de materiais, incluindo lixo municipal e comercial, lodos de esgoto, restos de construção, resíduos sólidos industriais, solos contaminados, e outros materiais. Já as CDFs são construídas para uso exclusivo de material dragado contaminado (US EPA, 1994).

De acordo com Mulligan, Yong e Gibbs (2001), as unidades de confinamento devem ser construídas de modo a impedir a liberação de contaminantes, tanto por vazamentos, lixiviação, volatilização, ingestão por animais ou absorção por plantas. Estas unidades também podem ser utilizadas para a estocagem, secagem ou pré-tratamento de outros processos. Podem também ser construídas unidades de

confinamento em área aquática, em pontos estratégicos, como depressões. Esta técnica é mais utilizada para confinamento de material dragado sob fins de navegação, já para material contaminado, é raramente empregada (US EPA, 1994).

Figura 5 – Ilustração sobre as unidades de disposição confinada de sedimentos.



Fonte: Adaptado de Reis, Lodolo e Miertus (2007).

2.4.2.2 Separação e lavagem

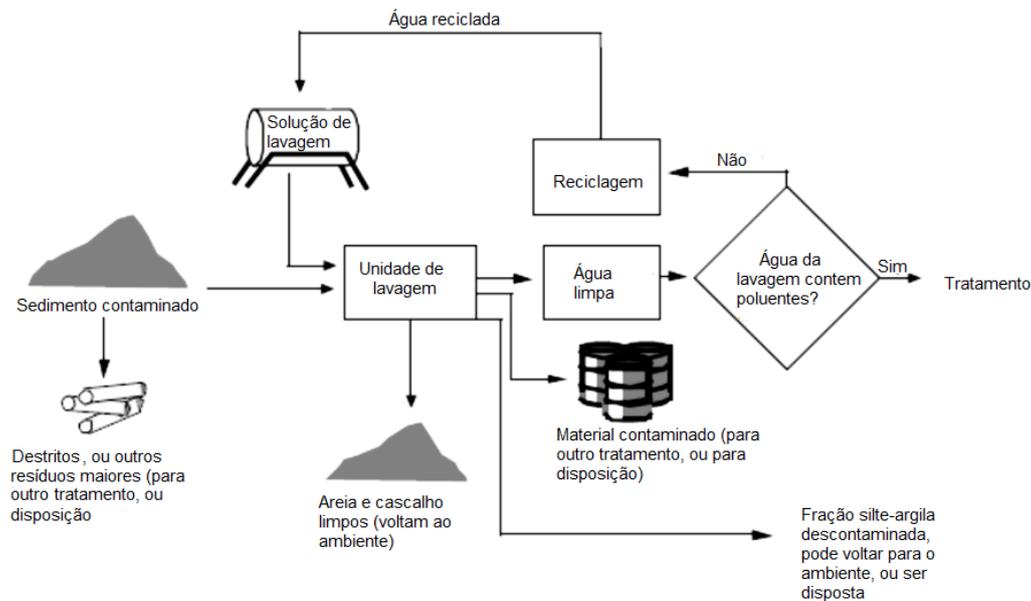
A lavagem de sedimentos (Figura 6) é uma técnica que visa separar os contaminantes, e em especial, metais, dos sedimentos, via lixiviação química, separação física ou processos físico-químicos (WANG *et al.*, 2012). O processo utiliza a diferença de granulometria e densidade das partículas dos sedimentos para separar as frações mais grossas (areia e cascalho) da fração silte-argila. O processo envolve vários passos tais como:

- Pré-tratamento: separação magnética de metais livres;
- Descontaminação da areia: separação da fração silte-argila da fração mais grosseira, utilizando hidrociclones e separadores. Utilização de unidades de lavagem. Solventes típicos são compostos por água, água combinada com solventes orgânicos, compostos quelantes, surfactantes, ácidos ou bases. (KHAN; HUSAIN; HEJAZI, 2004; REIS; LODOLO, MIERTUS, 2007).

Os processos de separação física são efetivos e viáveis se forem utilizados sedimentos considerados arenosos, nos quais os teores de argila, silte e material orgânico não ultrapassem a faixa de 30 – 35%. De acordo com Pearl, Prujin e Bovendeur (2006), a lavagem de sedimentos envolve os seguintes procedimentos:

- Separação física, nos quais metais potencialmente tóxicos são separados da parte não contaminada;
- Extração química, na qual os contaminantes são dissolvidos seletivamente;
- Combinação de ambos os processos.

Figura 6 – Fluxograma simplificado do processo de lavagem de sedimentos.



Fonte: Adaptado de Reis, Lodolo e Miertus (2007).

Os processos de extração química envolvem a retirada dos contaminantes do sedimento em dois estágios, primeiramente utilizando ácidos e agentes quelantes, com subsequente recuperação dos metais dissolvidos na solução de lavagem (VOGLAN; LESTAN, 2012). A quelação é um processo no qual há formação de um complexo estável entre o metal e o agente complexante. Complexos multidentados são usualmente utilizados, pois são mais estáveis que os monodentados. O agente complexante mais conhecido e utilizado é o ácido etilendiamino tetraacético (EDTA). Também podem ser utilizados os ácidos dietilenotrinitro penta-acético (DTPA) e etilendiimino diacético (EDDA) (REIS *et al.*, 2007). O uso de EDTA na lavagem de sedimentos tem vantagens frente ao uso de ácidos, devido ao fato de o primeiro não destruir a estrutura sedimentar. Por outro lado, o uso de EDTA tem suas desvantagens, como o maior custo, e por apresentar baixo grau de biodegradação, podendo remobilizar os metais no ambiente aquático (DERMONT *et al.*, 2008; VOGLAN; LESTAN, 2012).

A lavagem é um processo eficiente para metais na forma de hidróxidos, óxidos e carbonatos. Mercúrio, chumbo, cádmio, cobre, níquel, zinco e cromo podem ser removidos e recuperados mais tarde por processos eletroquímicos. Metais também podem ser removidos por precipitação ou troca iônica, mas o primeiro não é aplicável para metais na forma de sulfetos (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001). De acordo com Baird (2002), os cátions dos metais mercúrio, cádmio e chumbo possuem forte afinidade pelo enxofre, formando os sais HgS, CdS e PbS, muito insolúveis e estáveis.

A lixiviação ácida é um método típico para remediar sedimentos dragados com a utilização de ácido sulfúrico. Níquel, zinco, cobre e cromo podem ser removidos com eficiência maior que 90% (PENG *et al.*, 2009). Kuo, Lai e Lin (2008), afirmam que o pH tem grande importância na eficiência da extração de metais. Em ambientes ácidos, os prótons (H^+) adicionados reagem com a superfície dos sedimentos e auxiliam a desorção dos cátions que são transferidos para a solução de lavagem. Vários mecanismos contribuem para extração usando uma solução ácida, como:

- Dessorção do cátion metálico por troca iônica;
- Dissolução dos compostos metálicos;
- Dissolução dos componentes minerais do sedimento, que podem conter os contaminantes.

De acordo com Khan, Husain e Hejazi (2004), é importante observar alguns pontos na escolha da presente tecnologia:

- Sedimentos com vários tipos de contaminantes requerem uma combinação de solventes para a lavagem;
- O pré-tratamento é necessário quando os sedimentos apresentam elevada concentração de matéria orgânica;
- Compostos orgânicos adsorvidos nas partículas de argila são difíceis de remover;
- Como este tratamento não destrói ou imobiliza totalmente os contaminantes, o sedimento tratado deve ser disposto corretamente;
- A água de lavagem deve passar por um tratamento para recuperar os contaminantes, antes de ser disposta ou reutilizada;
- O processo de lavagem é mais efetivo para sedimentos que não contenham predominância da fração silte-argila.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é a caracterização de sedimentos de ambientes fluviais potencialmente contaminados por despejos urbanos, industriais e agrícolas, através da determinação de parâmetros físico-químicos e espectroscópicos. Com base nos resultados obtidos, o estudo prevê a avaliação de alternativas viáveis para a recuperação de depósitos eventualmente contaminados. Este estudo visa à adequação destes sedimentos aos parâmetros da legislação ambiental vigente (Resolução CONAMA nº 454/2012).

A partir do objetivo geral descrito anteriormente, pode-se definir os objetivos específicos detalhados a seguir:

- Seleção de áreas para estudo, contemplando ambientes fluviais com sedimentos potencialmente contaminados por mercúrio e cromo no estado do Rio Grande do Sul/RS;
- Obtenção das amostras de sedimento, mediante coleta *in situ* ou disponibilizadas pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler (FEPAM);
- Consulta bibliográfica e a bancos de dados para escolha de métodos de remoção de mercúrio e cromo dos sedimentos, compatíveis com as características observadas nas amostras em estudo;
- Encaminhamento de análises físicas e químicas nos sedimentos;
- Caracterização dos sedimentos, abordando técnicas como: análise granulométrica, teor de matéria orgânica, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR) e teor de elementos (Hg, Cr e S);
- Análise do conjunto de dados analíticos primários e secundários;
- Avaliação da viabilidade técnica, econômica e ambiental da implementação da tecnologia proposta.

4 PROPOSTA TECNOLÓGICA

A contaminação dos sedimentos fluviais representa uma das mais sérias preocupações ambientais na atualidade, envolvendo alta complexidade no gerenciamento de soluções. É amplamente reconhecida a necessidade de avanços tanto na legislação brasileira referente ao tratamento dos depósitos contaminados, quanto ao estudo de técnicas viáveis de remediação e ao mesmo tempo compatíveis com características locais específicas. Além disso, os custos envolvidos na recuperação de sedimentos em geral são muito elevados, existindo dificuldade na atribuição de responsabilidades sobre o processo. Neste contexto, a proposta tecnológica contribui para ampliar o conhecimento sobre tecnologias para recuperação de sedimentos fluviais possivelmente contaminados por elementos (cromo, mercúrio e enxofre), abordando a potencialidade destes processos para a remoção daqueles contaminantes que são de difícil remoção em processos convencionais. Acredita-se que a tecnologia proposta seja a eletrorremediação, que apresentaria como principais atrativos a possibilidade de ser implementada no próprio local da contaminação, evitando exposição e dispersão dos contaminantes, como também o melhor custo benefício.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O método utilizado neste trabalho baseou-se na pesquisa em literatura científica, por meio de diversas fontes, tais como acesso aos portais de periódicos, bancos de patentes, teses e dissertações (*Web of Science*, 2014; *Sciencedirect*, 2014; *Scopus*, 2014), entre outros. Inicialmente, o trabalho justificou-se no âmbito da preocupação ambiental com áreas do estado do Rio Grande do Sul sob influência de atividades potencialmente poluidoras. A partir de informações sobre o monitoramento da qualidade das águas da bacia hidrográfica do Guaíba (sítio eletrônico da FEPAM, 2014), de estudos realizados sobre sedimentos nos rios Gravataí e Sinos (Rodrigues, 2002; FEPAM, 2008; Cerveira *et al.*, 2011, dentre outros) e de estudo em desenvolvimento no rio Gravataí pelo Programa de Pesquisas Ambientais da FEPAM (projeto FAPERGS 12/2316-5), concluiu-se que alguns cursos d'água encontram-se impactados e que merecem especial atenção. Conhecendo-se a capacidade dos sedimentos destes locais em armazenarem contaminantes, propôs-se a obtenção de dados complementares para melhor caracterizar os materiais depositados, além da investigação de alternativas para sua descontaminação. Desta forma, selecionaram-se para estudo três arroios das bacias hidrográficas do rio dos Sinos e do rio Gravataí, que drenam cargas poluidoras de diversas atividades urbanas e industriais. A área de estudo foi caracterizada, como também os sedimentos. A análise dos dados obtidos forneceu informações sobre qual tecnologia seria a mais indicada para remediação, adequando-se às características da área de estudo e dos sedimentos.

5.1 Seleção da área de estudo

Os sedimentos avaliados correspondem a zonas críticas da bacia hidrográfica do Guaíba, no estado do Rio Grande do Sul. A partir de informações disponibilizadas pela FEPAM e de estudos sobre sedimentos realizados pelo Programa de Pesquisas Ambientais da mesma Instituição, pode-se afirmar que há necessidade de atenção em determinados trechos das sub-bacias hidrográficas do Rio Gravataí e do rio dos Sinos.

A FEPAM avalia a qualidade das águas das bacias hidrográficas dos rios Gravataí e Sinos através da Rede Básica de Monitoramento. A partir destes resultados, pode-se observar que a qualidade das águas do rio Gravataí decai a partir dos pontos nos

quais há a entrada de cargas que drenam a zona norte de Porto Alegre (Arroio da Areia) e da cidade de Cachoeirinha. Estes pontos se localizam, respectivamente, a 6 e 8 km da foz. Na bacia do Rio dos Sinos, os pontos mais críticos localizam-se no entorno do deságue do arroio Luiz Rau, que drena a cidade de Novo Hamburgo, e do arroio Portão, que drena as cidades de Estância Velha e Portão. A qualidade das águas de ambos os arroios é classificada como a pior de toda a bacia do rio dos Sinos (FEPAM, 2014).

A bacia do arroio Areia ocupa uma área de aproximadamente 12 km², e está localizada em uma região intensamente urbanizada da cidade de Porto Alegre. A drenagem principal é realizada pelo Arroio Areia, curso principal que recebe diversas contribuições de pequenos canais ao longo do mesmo. A região à jusante é a mais urbanizada, com predomínio de zonas comerciais e industriais. A montante a ocupação está se desenvolvendo rapidamente com ocupação principalmente residencial. (VILLANUEVA, 2001). A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que a qualidade das águas do rio Gravataí decai a partir dos pontos nos quais há a entrada de cargas que drenam a zona norte de Porto Alegre (Arroio da Areia) e da cidade de Cachoeirinha. Estes pontos se localizam, respectivamente a 6 e 8 km da foz. Dados provenientes do monitoramento das águas demonstram que a qualidade das águas pode ser classificada como ruim (FEPAM, 2014).

Dados do monitoramento da água realizado pela FEPAM mostram a má qualidade das águas dessa região. De acordo com estes dados, a qualidade das águas desses arroios vem decaindo no decorrer dos últimos anos e chega a ser classificada como muito ruim na região da foz do arroio Portão. Parâmetros como a diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido e aumento na condutividade mostram a degradação ambiental do trecho da bacia.

Cerveira *et al.* (2011), em estudo realizado com sedimentos e peixes da bacia do rio dos Sinos, observaram teores de mercúrio compatíveis com níveis de poluição moderada, no trecho entre Novo Hamburgo e São Leopoldo. No arroio Portão, a concentração de mercúrio corresponde a um nível representativo de poluição considerável.

Em investigações com o mesmo sedimento do estudo anterior, Cerveira *et al.* (2013), conclui que a foz do arroio Luís Rau destaca-se pela contaminação considerável por Cd, Pb, Cu, Ni e Zn, enquanto a foz do arroio Portão destaca-se pela contaminação considerável por Cd e muito alta por Cr. O arroio Luís Rau recebe forte influência industrial, principalmente de metalúrgicas e galvanoplastias, e o arroio Portão

caracteriza-se pela concentração de empresas do ramo de curtumes em sua bacia de drenagem.

5.2 Coleta e preparo dos sedimentos

Amostras de sedimento superficial foram coletadas junto à foz dos arroios pelo Serviço de Amostragem da FEPAM, no ano de 2006 para o arroio Portão, 2010 arroio Luiz Rau e 2013 arroio da Areia. As amostras foram recolhidas com um coletor manual em forma de “L”, confeccionado em poli-(cloreto de vinila) (PVC), buscando locais de deposição preferencial de sedimentos com granulometria fina. Após a composição das amostras individuais, o material foi transportado ao laboratório sob refrigeração a 4°C e mantido sob congelamento a -20°C, até o momento da preparação para análise.

Essa amostra composta de sedimento *in natura* passou por análise textural e de elementos potencialmente tóxicos. Não foram observados teores de mercúrio e cromo que justificassem uma proposta de remediação desses sedimentos. O fato de as amostras *in natura* apresentarem teores muito baixos ou mesmo não detectáveis de metais não necessariamente significa que as mesmas não estejam contaminadas. O estudo da fração fina (silte-argila) permite uma melhor identificação da contribuição de fontes antropogênicas, bem como a detecção precoce de uma eventual contaminação. Assim, as amostras passaram por peneiração e secagem, visando a obtenção da fração mais fina (silte-argila), a qual foi caracterizada, de modo a simular trabalhos com sedimentos finos, que são capazes de concentrar os metais de interesse no estudo.

A alíquota destinada às análises passou por um processo de peneiração a úmido, com água do ponto de coleta. Utilizou-se uma peneira de PVC com malha de nylon com 63 µm de diâmetro. A fração de interesse (silte-argila) foi seca em estufa a 37°C, e em seguida foi pulverizada em gral de ágata. A fração com tamanho de partícula < 63 µm foi utilizada por sua capacidade de concentração dos elementos potencialmente tóxicos introduzidos no ambiente fluvial (FÖRSTNER, 1981, apud, JESUS *et al*, 2004).

5.3 Caracterização dos sedimentos

5.3.1 Análise granulométrica

As análises granulométricas foram realizadas nas amostras *in natura* no laboratório do Centro de Estudos Costeiros e Oceânicos do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CECO). A análise envolveu a separação das principais classes texturais dos sedimentos grossos e finos (seixo, cascalho, areia, silte e argila).

5.3.2 Teor de matéria orgânica

A análise de matéria orgânica foi realizada pelo método gravimétrico ou perda de massa por ignição. Cerca de 20 mg de amostra, anteriormente seca e pulverizada, foi pesada em um cadinho previamente calcinado, e levada à mufla, à temperatura de 400°C. A amostra foi resfriada até temperatura ambiente e massa constante em dessecador. O procedimento foi realizado em triplicata. O cálculo do teor de matéria orgânica é realizado pelo seguinte cálculo:

$$\% \text{ MO} = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100\%$$

5.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Os termogramas foram registrados em um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50. As amostras secas (~10 mg) foram analisadas sob atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 50 mL min⁻¹, utilizando-se um porta-amostra de platina que foi aquecido de 25 a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹.

5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica dos sedimentos foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL 6060, operando com um feixe de elétrons de 10 keV. As amostras foram previamente recobertas, por cerca de 10 min, com uma fina camada de ouro em um metalizador, antes de serem analisadas.

5.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram registrados em um espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet iS10 dentro da faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . A proporção de amostra:KBr utilizada foi de 1:100. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} , utilizando 32 varreduras.

5.3.6 Mercúrio, cromo e enxofre

Dentre os elementos previstos na Resolução CONAMA nº 454/2012 foram determinados mercúrio e cromo. Além disso, também foi quantificado o teor de enxofre nas amostras. Esses elementos foram determinados em laboratórios externos credenciados a FEPAM.

A determinação de mercúrio foi realizada por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio, após decomposição por via úmida assistida por radiação por micro-ondas usando ácido nítrico (HNO_3). Para as determinações de cromo e enxofre, as amostras também foram decompostas em sistema por micro-ondas, empregando ácido nítrico e fluorídrico e analisadas por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado, com exceção da amostra do arroio da Areia, cuja leitura de cromo foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos sedimentos

6.1.1 Análise granulométrica

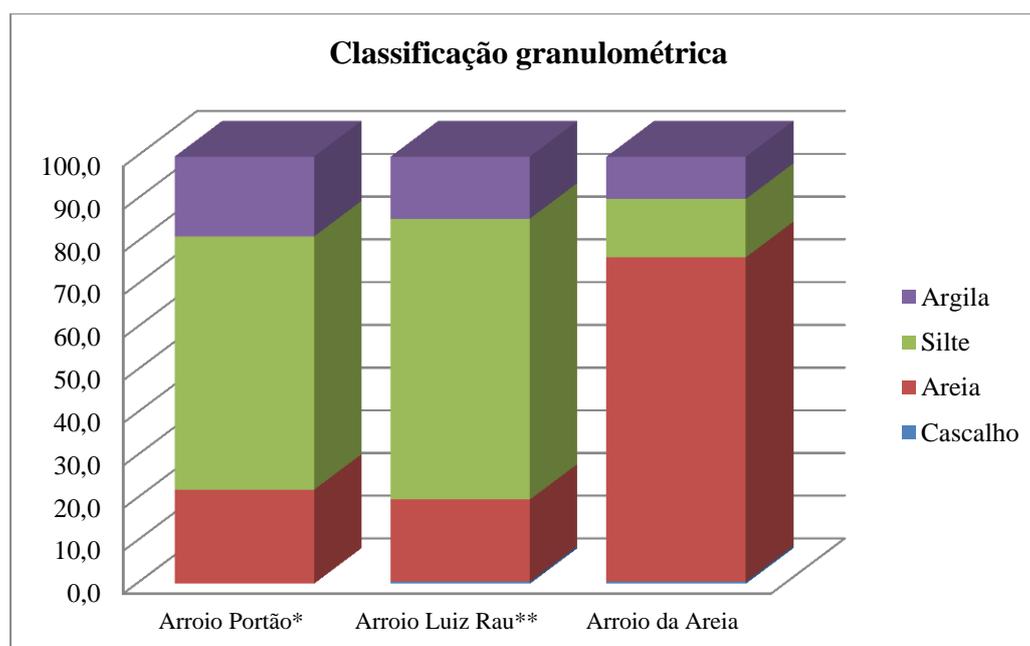
A Tabela 1 e a Figura 7 apresentam os resultados da análise granulométrica e classificação textural dos sedimentos estudados. Há predominância da fração silte-argila nos arroios Portão e Luiz Rau, o que indica a maior fragilidade ambiental destes locais quanto ao provável acúmulo de contaminantes nos sedimentos.

Tabela 1 – Análise granulométrica e classificação textural dos sedimentos.

| | Arroio Portão ¹ (%) | Arroio Luiz Rau ² (%) | Arroio da Areia (%) |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Cascalho | 0,0 | 0,55 | 0,6 |
| Areia | 22,0 | 19,2 | 75,9 |
| Silte | 59,3 | 65,8 | 13,6 |
| Argila | 18,7 | 14,5 | 9,9 |
| Classificação textural | Lama com areia | Lama com areia | Areia |

Fonte: ¹FEPAM (2008); ²CERVEIRA *et al.* (2011 e 2012).

Figura 7 – Classificação granulométrica dos sedimentos.



Fonte: *FEPAM (2008); **Cerveira *et al.* (2011 e 2012).

6.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As Figuras 8, 9 e 10 representam os perfis termogravimétricos (TG) e sua respectiva primeira derivada (DTG) para as amostras dos arroios Portão, Luiz Rau e Areia, respectivamente.

Figura 8 – Termograma obtido para a amostra do arroio Portão.

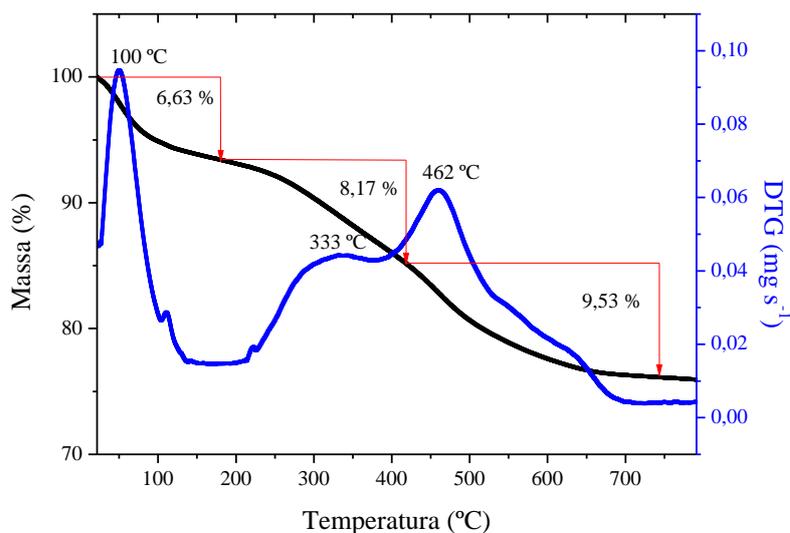


Figura 9 – Termograma obtido para a amostra do arroio Luiz Rau.

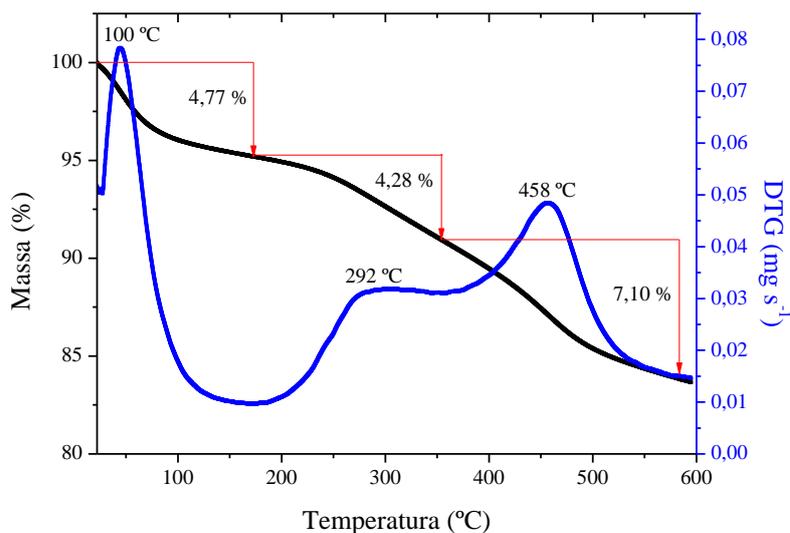
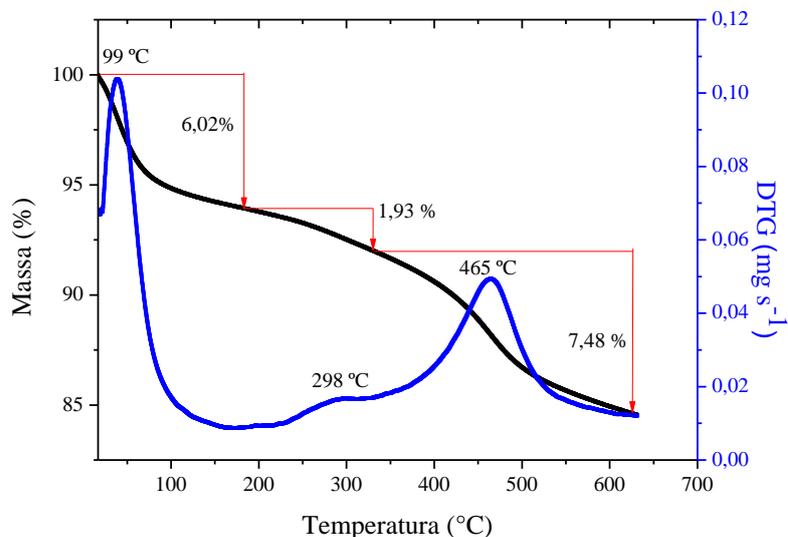


Figura 10 – Termograma obtido para a amostra do arroio da Areia.



Nos termogramas foram observados três picos semelhantes, correspondentes às perdas de massa das amostras. No primeiro pico, em todas as amostras, foi observado um máximo de temperatura em 100°C. Esta perda de massa é devida à desidratação das amostras. O segundo estágio de perda de massa encontra-se na faixa entre 150 – 380°C. Este estágio corresponde à decomposição térmica de compostos orgânicos, como grupos funcionais oxigenados e cadeias alifáticas da matéria orgânica que são eliminados na faixa de 280 – 380°C. O terceiro estágio, na faixa entre 350 – 600°C é atribuído a perda de massa de cadeias aromáticas da matéria orgânica (SCHNITZER, 1964; HOFFMANN, 1965; *apud* FERNANDES, 2007).

6.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 11, 12 e 13 apresentam as micrografias dos sedimentos dos arroios Portão, Luiz Rau e Areia, respectivamente, com magnificação de 1000x e 5000x. As imagens obtidas mostram a heterogeneidade dos sedimentos. As partículas encontram-se bastante agregadas nas amostras, em geral apresentam uma superfície irregular e há presença de fibras e outros materiais possivelmente biogênicos. Pode-se perceber na Figura 12 (a), a presença de uma partícula com estrutura plana e formato circular, provavelmente de origem antropogênica. As partículas do arroio da Areia encontram-se

mais dispersas do que as dos outros dois arroios e aparentam uma superfície menos rugosa.

Figura 11 – Micrografia obtida para o arroio Portão. (a) aumento de 1000 x (b) aumento de 5000 x.

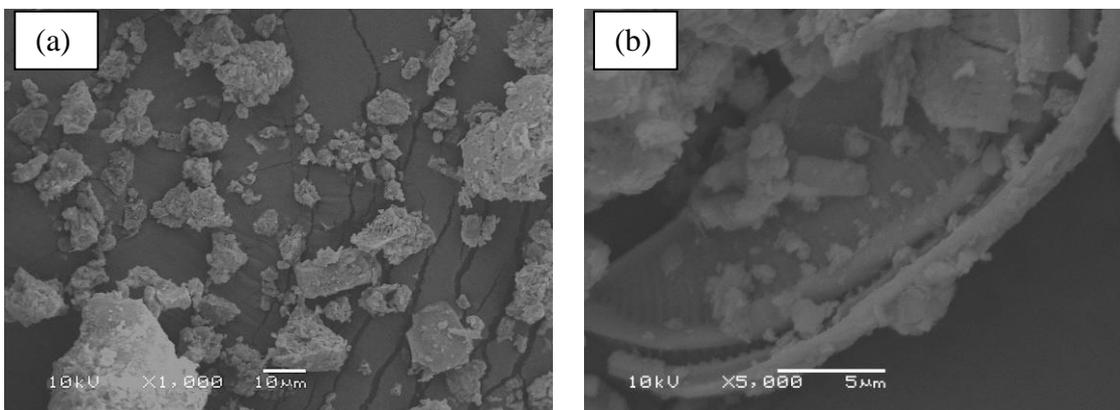


Figura 12 – Micrografia obtida para o arroio Luiz Rau. (a) aumento de 1000 x (b) aumento de 5000 x.

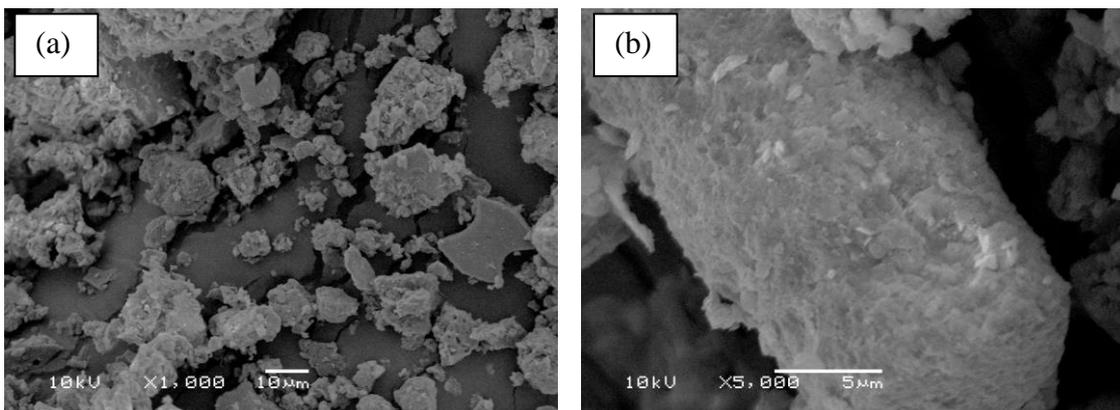
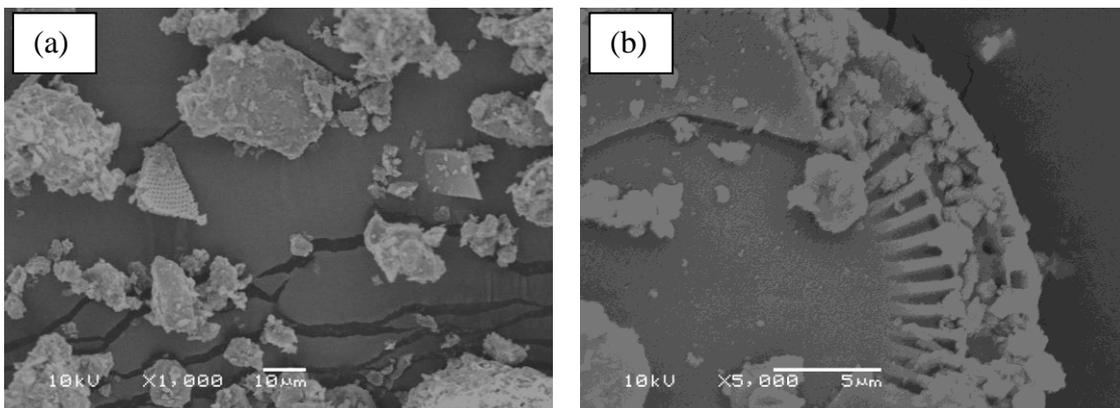


Figura 13 – Micrografia obtido para o arroio da Areia. (a) aumento de 1000 x (b) aumento de 5000 x.

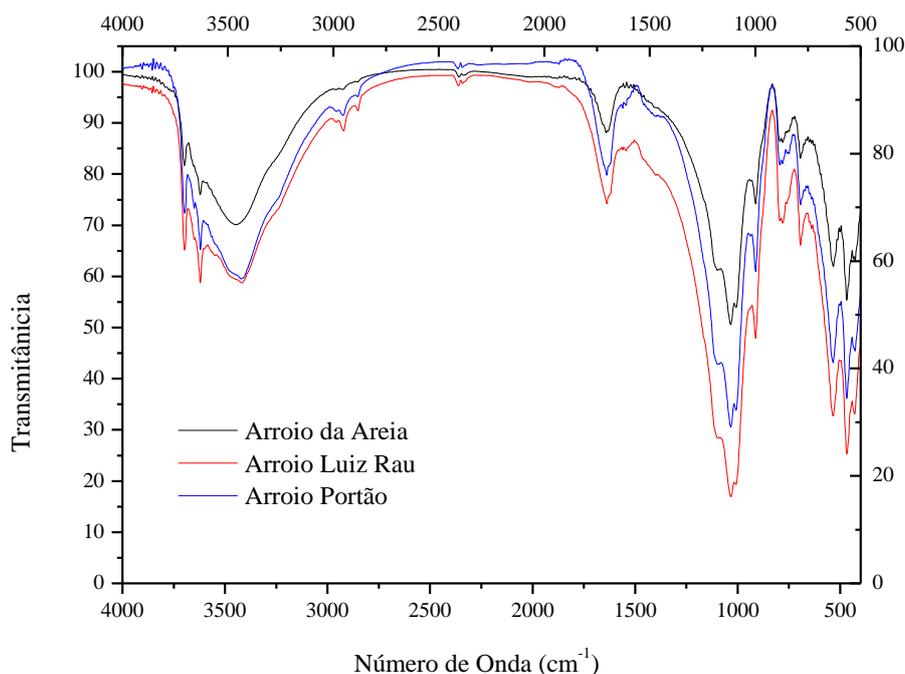


6.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT - IR)

Primeiramente, é importante mencionar que as análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas com a fração fina da amostra (<63 μm). Os resultados obtidos indicam semelhança entre os três sedimentos, indicando que a composição mineralógica nas partículas finas independe do local de coleta. A Figura 14 corresponde aos espectros de infravermelho (FT-IR) obtidos para as amostras dos arroios Areia, Luiz Rau e Portão. A partir dos espectros de FT-IR, pode-se observar, além da constituição mineralógica dos sedimentos, os grupamentos orgânicos de interesse, como presença de matéria orgânica ou interações com o enxofre, potássio e nitrogênio.

As absorções em torno de 3600 - 3700 cm^{-1} caracterizam a presença de grupamentos O-H livre de ligações de hidrogênio. De acordo com Silva (2001), esta é uma absorção de infravermelho peculiar a amostras argilominerais, nas quais grupos O-H alojam-se internamente, não permitindo o acesso de moléculas de água, ou outras estruturas com átomos de oxigênio disponíveis para formação de ligações de hidrogênio. Em prosseguimento, a banda larga em 3400 cm^{-1} é atribuída a grupos de O-H e N-H.

Figura 14 – Espectros de infravermelho obtidos para as amostras de sedimentos.



A banda larga na proximidade de 1650 cm^{-1} corresponde a grupamentos C=C, C=N, C=O de COO^- , podendo indicar a presença de matéria orgânica na amostra. A nítida e intensa banda na faixa de $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$, corresponde ao estiramento Si-O (silicatos). A banda intensa na região de $540 - 580\text{ cm}^{-1}$, caracteriza a presença do grupamento PO_4^{3-} . De acordo com Lima *et al* (2007), este PO_4^- é de origem mineral (hidroxapatita).

Os ácidos húmicos podem ser identificados pelo aparecimento de intensas e largas bandas de absorção relacionadas com as vibrações de estiramento de ligação C=O de vários grupos funcionais orgânicos (como ácidos carboxílicos e derivados, aldeídos e cetonas), no intervalo de 1700 a 1715 cm^{-1} . Também podem ser identificadas vibrações de compostos aromáticos no intervalo de 1600 a 1615 cm^{-1} . Outras vibrações próximas a 1400 cm^{-1} indicam a presença de grupos carbonila e carboxila.

6.2 Determinação de cromo, mercúrio, enxofre e matéria orgânica

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados obtidos para cromo, mercúrio, enxofre e matéria orgânica na amostra *in natura* e na fração silte-argila dos sedimentos dos arroios Luiz Rau, Portão e da Areia, respectivamente.

De acordo com os resultados encontrados é possível observar que a granulometria influencia no acúmulo dos elementos estudados. Os resultados obtidos na caracterização da fração fina dos sedimentos, pode-se afirmar que estas revelaram a grande capacidade dos mesmos em reter elementos potencialmente tóxicos. Estes elementos podem ser retidos no sedimento de três maneiras: adsorção sobre as partículas minerais, principalmente as argilas, que apresentam grande área superficial, carregada negativamente; complexação com os compostos húmicos da matéria orgânica; e reações de precipitação (BAIRD, 2002).

O arroio Portão apresentou o teor de cromo mais elevado nos sedimentos (1460 mg kg^{-1}), seguido pelo arroio Luiz Rau (242 mg kg^{-1}). Este fato confirma a provável contribuição das atividades antrópicas presentes na região de estudo, tais como curtumes no arroio Portão e indústrias metalúrgicas e galvanoplásticas no arroio Luiz Rau.

Tabela 2 – Resultados físicos-químicos na amostra *in natura* dos sedimentos.

| Descrição | Data coleta | Cr (mg kg ⁻¹) | Hg (mg kg ⁻¹) | S (%) | Matéria Org (%) |
|-------------------|-------------|---------------------------|---------------------------|-------|-----------------|
| Arroio Portão* | Nov/2006 | 1139 | 0,234 | 0,62 | 8,4 |
| Arroio Luiz Rau** | Out/010 | 194 | 0,165 | 0,12 | 9,7 |
| Arroio da Areia | Dez/2013 | 16 | 0,073 | 0,17 | 1,8 |

Fonte: *FEPAM., 2008; **Cerveira *et al.*, 2011 e 2013.

Tabela 3 – Resultados físico-químicos na fração silte-argila dos sedimentos.

| Descrição | Data coleta | Cr (mg kg ⁻¹) | Hg (mg kg ⁻¹) | S (%) | Matéria Org (%) |
|-------------------|-------------|---------------------------|---------------------------|-------|-----------------|
| Arroio Portão* | Nov/2006 | 1460 | 0,300 | 0,79 | 10,8 |
| Arroio Luiz Rau** | Out/010 | 242 | 0,206 | 0,15 | 12,1 |
| Arroio da Areia | Dez/2013 | 66 | 0,310 | 0,72 | 8,0 |

Fonte: *FEPAM., 2008; **Cerveira *et al.*, 2011 e 2013.

A Resolução CONAMA nº 454/2012, que dispõe sobre as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas, estabelece valores orientadores de mercúrio total para o nível 1 em 0,17 mg kg⁻¹ e para o nível 2 em 0,486 mg kg⁻¹. Os valores orientadores estabelecidos para o cromo são de 37,3 mg kg⁻¹ para o nível 1 e 90 mg kg⁻¹ para o nível 2. Conforme a Tabela 3, as concentrações de cromo na fração silte-argila nos sedimentos dos arroios Portão e Luiz Rau ultrapassam inclusive o valor estabelecido para o nível 2, indicando a maior probabilidade de efeitos adversos à biota. Os teores de mercúrio encontrados na fração silte-argila nos três arroios ultrapassam o valor estabelecido para o nível 1, sugerindo uma menor probabilidade de efeitos adversos à biota.

Todas as amostras apresentaram altos percentuais de matéria orgânica, mas nos arroios Luiz Rau e Portão, o valor alerta de 10% estipulado pela Resolução CONAMA nº 454/2012 foi ultrapassado. A matéria orgânica contribui para a maior concentração de metais, pois os ácidos húmicos e fúlvicos servem de sítios para a complexação dos metais.

Sabe-se que a comparação entre os teores de metais e de matéria orgânica na fração silte-argila dos sedimentos com padrões da Resolução é apenas indicativa. Contudo, os níveis de contaminação observados são preocupantes, principalmente para

os teores de cromo encontrados no arroio Portão, que ultrapassam 16 vezes o nível 2 estabelecido pela Resolução.

6.3 Proposta tecnológica: Tratamento via utilização de eletrorremediação/eletroquímica

Com as informações obtidas, infere-se que os três sedimentos necessitam de cuidadoso manejo, pois envolvem a contaminação com metais. O cromo e o mercúrio têm grande potencial de causar sérios riscos à saúde humana, e uma das maneiras de evitar problemas, como bioacumulação e contaminação de ecossistemas, é remediar os sedimentos.

A remediação a ser proposta deve ser uma técnica ambientalmente correta, que não afete os ecossistemas e que evite a geração de mais resíduos durante a operação. Neste estudo, aventa-se a possibilidade de emprego de uma técnica de remediação *in situ*, especificamente a eletrorremediação. Para efeitos de aplicação da técnica selecionada, assume-se que os sedimentos são constituídos por silte-argila, uma vez que a caracterização dos mesmos foi possível apenas nesta fração.

Dentre todas as opções de remediação apresentadas neste trabalho, tanto as técnicas *in situ* quanto as *ex situ*, a eletrorremediação é bastante promissora, pois pode ser aplicada com sucesso para remover metais dos sedimentos. Tem como principal vantagem a possibilidade de aplicação no próprio local da contaminação. Além disso, é capaz de remediar sedimentos de granulometria fina, e os custos do tratamento podem ser bastante baixos quando utilizada apropriada combinação de corrente elétrica/tensão.

A eficácia do processo de eletrorremediação depende das propriedades dos sedimentos, tais como granulometria e teor de matéria orgânica. Mecanismos de complexação, adsorção e troca iônica afetam fortemente a mobilidade dos metais retidos em partículas carregadas negativamente. A fim de promover a solubilização e o transporte de mercúrio e cromo, é necessária a adição de agentes que auxiliem a dessorção dos metais da matriz sedimentar.

6.3.1. Mercúrio (Hg)

Em geral, uma grande redução de contaminantes no tratamento de sedimentos pode ser observada em aplicações *in situ*. Um projeto de avaliação foi desenvolvido em uma área com influência de efluentes industriais e escoamento de águas pluviais. O objetivo da demonstração foi avaliar a possibilidade de reduzir as concentrações de Hg e compostos orgânicos. O mercúrio foi complexado, mobilizado e removido. Foram utilizados nove ânodos de aço e nove cátodos de grafite. Ambos foram inseridos nos sedimentos em pares, distantes 9 metros. (USEPA, 2007)

Para a remoção de Hg na forma iônica, são necessários aditivos químicos. Em alguns estudos, foram utilizados cristais de iodo (Cox *et al.*, 1996), EDTA e iodeto de potássio (Reddy *et al.*, 2003). Nos estudos desenvolvidos por Reddy *et al.*, (2003), conclui-se que o iodo é mais eficiente do que o EDTA na remoção de Hg. Nos estudos de Cox *et al.*, (1996), com o uso de cristais de iodo, 99% de Hg foi removido de matrizes consideradas argilosas. Nos estudos de Cox *et al.*, (1996), utilizou-se o lixiviante I₂/I para solubilizar o mercúrio de solos contaminados. A oxidação da forma insolúvel Hg é realizada pela adição de I₂, liberando Hg (II), o qual é complexado, formando HgI₄⁻².



Uma vez solubilizado, o Hg migra até os eletrodos, onde é removido. O fluxo total de remoção é a soma dos fluxos devido ao transporte hidráulico, difusão, eletromigração e eletro-osmose. Os dois últimos são proporcionais aos potenciais elétricos no solo.

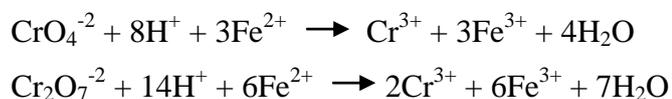
Nos estudos realizados por Robles *et al.*, (2012) observou-se que o EDTA exibiu uma melhor eficiência de extração de mercúrio (75%) e com menor consumo de energia (5V), comparando-se com KI (62%, 15 V). Foram utilizados eletrodos de titânio, e solução de EDTA 0,1 mol L⁻¹. A eficiência da remoção é devida à migração dos complexos coordenados, que estão sob influência de uma carga elétrica nos processos de eletromigração e eletro-osmose. Modelos moleculares sugerem que a coordenação acontece entre os grupos terminais carbonila e amino do EDTA com o Hg⁺². Desse modo, é possível afirmar que ambos os agentes químicos podem ser utilizados na eletrorremediação, pois ambos tiveram sua eficiência demonstrada.

6.1.3 Cromo (Cr)

A abordagem para o tratamento de sedimentos contaminados com cromo inicia-se pela redução de Cr^{+6} para Cr^{+3} . Estudos de Reddy *et al* (1997) indicam as maiores taxas de adsorção do cromo (VI) em sedimentos sob condições ácidas, enquanto a dessorção do cromo (III) acontece nestas mesmas condições. Desse modo, deve-se propiciar condições básicas para favorecer a dessorção do metal na forma hexavalente, facilitando sua eletromigração. A redução de Cr^{+6} para Cr^{+3} pode ser realizada através de diferentes compostos redutores: compostos com enxofre e ferro (SU; LUDWIG, 2005).

Muitas das técnicas utilizam processos em duas etapas, na qual a primeira é a redução do cromo em pH ácido, e, em seguida, a formação de um composto estável em pH alcalino (MUKHOPADHYAY; SUNDQUIST; SCHMITZ, 2007). Geralmente, em condições de pH neutro ou alcalino, o cromo hexavalente encontra-se na forma solúvel CrO_4^{-2} , como também, mas em proporções menores, como o íon dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ (REDDY *et al.*, 2003).

O pH básico e condições redutoras no cátodo favorecem a solubilidade e a eletromigração do cromo hexavalente. Um pH ácido e condições oxidantes resultantes da eletrólise no ânodo favorecem a adsorção, precipitação ou redução do cromo (VI). Em um ambiente rico em ferro, resultado da corrosão dos eletrodos de sacrifício, os íons cromato e dicromato eletromigram até o ânodo, passando por uma membrana, onde são recolhidos e recuperados (REDDY *et al.*, 2003; MUKHOPADHYAY; SUNDQUIST; SCHMITZ, 2007).



A técnica “*Ferric Iron Remediation and Stabilisation - FIRS*” foi desenvolvida por Hopkinson e Cundy (2003), e o estudo baseia-se na aplicação de uma baixa voltagem entre dois ou mais eletrodos de sacrifício de ferro. Há precipitação de ferro, que reage com Cr^{+6} , formando um sólido de fórmula $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$. Testes conduzidos por 42 dias, com aplicação de diferenças de potencial de 75 V ($1,5 \text{ V cm}^{-1}$) a 150 V (3 V cm^{-1}), foram removidos até 96,7% de cromo no cátodo, e até 85% de cromo no ânodo. O sólido formado entre o ferro e cromo é recolhido no ânodo. Neste estudo, conclui-se

que há possibilidade de aplicação do projeto em escala piloto, utilizando as uma diferença de potencial de 55 V.

De acordo com Hopkinson e Cundy (2009), o custo para a aplicação da tecnologia de remoção de cromo com uso de íons de ferro, pode custar entre 35 e 55 libras a tonelada (109 a 209 reais a tonelada). Neste custo, foram estimadas as condições em escala piloto *ex situ*, e estão incluídos os procedimentos de dragagem e disposição nas células eletrolíticas de tratamento. Como a proposta é para remediação *in situ*, os custos de tratamento são reduzidos.

7 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Um projeto de remediação de sedimentos conta com custos de capital, operação e manutenção que estão demonstrados na tabela Tabela 4. Os custos de capital incluem gastos inicialmente incluídos no desenvolvimento e na execução da remediação (por exemplo, dragagem, transporte, construção e operação do sistema de tratamento, ou construção de uma unidade de disposição), como também custos com despesas de capital previstas nos próximos anos (CULLINANE *et al.*, 1986; BURGHER; CULPEPPER; ZIEGER, 1987).

Em operações de dragagem deve-se levar em conta custos relacionados com a mobilização de equipamentos, ou seja, o transporte da draga até o local contaminado, como também o transporte dos sedimentos até o local da remediação e/ou disposição. Custos típicos para a mobilização e utilização do equipamento, para um trecho de 100 km foram fornecidos pelo *USACE Detroit District* conforme Tabela 5. Custos envolvidos com o transporte do sedimento dragado até o local de remediação ou disposição podem variar entre 0,39 centavos $\text{ton}^{-1} \text{km}^{-1}$ (canalizado, com maiores quantidades transportadas) a 19,34 centavos $\text{ton}^{-1} \text{km}^{-1}$ (caminhão com reboque).

Tabela 4 – Projetos comerciais desenvolvidos em grande escala no tratamento de sedimentos dragados. (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

| Tipo de processo | Desenvolvimento | Aplicação | Custos (US\$ ton^{-1}) | Custos (R\$ ton^{-1}) |
|---|---|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Lavagem com aditivos e separação física | Bergmann USA- Toronto Harbour | As, Cr, Pb | 45 - 125 | 100 - 280 |
| Lavagem com extração ácida e recuperação dos metais | Metcalf and Eddy – Atlanta | Hg, Pb, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn | 100 - 250 | 225 - 560 |
| Dessorção termal | Mercury Recovery Services | Hg recuperado com 99% de pureza | 650 - 1000 | 1455 - 2235 |
| Solidificação/estabilização | | Metais | 20 - 30 | 45 - 70 |
| Eletrorremediação | Geokinetics International Inc. | Cu, Cr, Cd, Co, Ni, Zn, U, Sr | 70 - 170 | 160 - 380 |
| Vitrificação | Westinghouse Science and Technology Center, Pittsburg | Metais | 90 - 120 | 200 - 270 |

Tabela 5 – Estimativa de custos referentes a mobilização de equipamentos durante projeto de dragagem.

| Tipo de draga | Custo (UU\$) | Custo (R\$) |
|----------------------|---------------------|--------------------|
| Draga mecânica | 37.500,00 | 83.914,00 |
| Draga sugadora | 75.000,00 | 167.828,00 |
| Draga hidráulica | 18.750,00 | 41.957,00 |
| Retroescavadeira | 400,00 | 895,00 |

As principais abordagens para o tratamento de sedimentos incluem a solidificação/estabilização e a lavagem. Ambos são eficientes, mas possuem desvantagens.

A solidificação envolve o constante monitoramento com o objetivo de verificar a estabilidade dos contaminantes imobilizados. Os custos de monitoramento também se aplicam às técnicas de disposição confinada e capeamento. A verificação é necessária, a fim de se evitar liberações dos contaminantes por lixiviação e/ou dessorção, por exemplo. Os ciclos de monitoramento são de dois a três anos, e os gastos são de US\$ 30.000,00 (R\$ 67.300,00) (US EPA, 1994).

Técnicas de lavagem podem acabar gerando mais resíduos, que também necessitam de tratamento antes da disposição, e são mais viáveis para sedimentos arenosos.

Os processos termais também são bastante eficientes, mas além dos custos da remoção dos sedimentos na dragagem, o próprio custo envolvido no tratamento é alto. Além disso, são aplicáveis e viáveis somente para metais voláteis, como o arsênio e mercúrio. Este último só é remediado pela técnica quando é possível obter grandes quantidades do mesmo, providenciando ganhos comerciais ao processo.

Pela Tabela 6, os menores custos para o tratamento de sedimentos contaminados são pela técnica de eletrorremediação, tecnologia proposta neste trabalho. Além da viabilidade econômica, estudos em escalas de laboratório, escalas piloto e projetos em grande escala confirmam a efetividade da técnica, que minimiza a geração de resíduos e trata o sedimento no próprio local da contaminação, sem gerar gastos com dragagem e mobilização.

Tabela 6 – Custos de tecnologias utilizadas na remediação de sedimentos contaminados.

| Tecnologia | Modo | Custos (US\$ ton⁻¹) | Custos (R\$ ton⁻¹) | Referência |
|---------------------------------------|----------------|---|--|-------------------------------|
| CDF - Unidade de Disposição Confinada | <i>in situ</i> | 20 – 65 | 45 - 150 | Mulligan <i>et al.</i> , 2001 |
| Solidificação/estabilização | <i>in situ</i> | 190 – 330 | 425 - 740 | FRTR, 2006 |
| Vitrificação | <i>ex situ</i> | 375 – 425 | 840 - 950 | FRTR, 2006 |
| Separação física | <i>ex situ</i> | 30 – 70 | 67 - 160 | Mulligan <i>et al.</i> , 2001 |
| Lavagem | <i>ex situ</i> | 60 – 245 | 135 - 550 | Mulligan <i>et al.</i> , 2001 |
| Tratamento térmico | <i>ex situ</i> | 250 – 9000 | 560 - 20140 | Mulligan <i>et al.</i> , 2001 |
| Eletrorremediação | <i>in situ</i> | 50 – 117 | 112 - 262 | FRTR, 2006 |
| Incineração | <i>ex situ</i> | 914 – 1399 | 2045 - 3130 | FRTR, 2006 |
| Pirólise | <i>ex situ</i> | 330 | 740 | FRTR, 2006 |

8 CONCLUSÕES

As análises de TGA, FT-IR e matéria orgânica confirmam a presença destas substâncias nos sedimentos, e em níveis compatíveis para a adsorção dos contaminantes. Além disso, a aquisição de imagens por MEV mostrou o arranjo de partículas em agregados, com formação de superfícies irregulares, que também podem favorecer a retenção de elementos potencialmente tóxicos.

A contaminação dos sedimentos fluviais constitui um sério problema ambiental. Embora os casos de contaminação sejam frequentes e conhecidos, há a necessidade de avanços, tanto na legislação brasileira referente ao tratamento dos depósitos contaminados, quanto ao estudo de técnicas viáveis de remediação, que sejam compatíveis com as características dos sedimentos e do local da contaminação. Além disso, devem ser consideradas as dificuldades na atribuição de responsabilidades sobre o processo de tratamento, bem como os altos custos envolvidos na recuperação de sedimentos contaminados.

Mesmo considerando as controvérsias sobre o tema, o estudo propôs uma metodologia para a abordagem da remediação de sedimentos contaminados. A partir da caracterização de matrizes ambientais contaminadas e de consulta bibliográfica, buscou-se uma técnica viável e passível de aplicação a sedimentos contaminados com mercúrio e cromo. Destacou-se no estudo a técnica de eletrorremediação, a qual, além de apresentar os menores custos, também é passível de ser eficiente e ambientalmente correta. De acordo com esta técnica, o tratamento dos sedimentos é realizado no próprio local, evitando a remoção de materiais, minimizando a ressuspensão de contaminantes para a coluna d'água e prevenindo eventuais perturbações à biota local.

Contudo, a discussão de valores na seção de avaliação de custos foi baseada em projetos realizados em ambientes diversos, com diferentes tipos de sedimentos e contaminantes. Para efetivação dos resultados, é necessário o estudo de técnica em escala laboratorial.

Ressalta-se ainda que a aplicação prática de qualquer técnica de remediação de sedimentos deve necessariamente envolver uma cuidadosa avaliação ambiental e uma análise dos riscos ecológicos e à saúde humana potencialmente decorrentes do processo utilizado.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. Principles of electrokinetic remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 27-13, p. 2638–2647, 1993.

AL-HAMDAN, A. Z.; REDDY, K. Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. **Chemosphere**, v. 71, p. 860–871, 2008.

ALSHAWABKEH, A.N.; BRICKA, R.M.; GENT, D.B. Pilot-scale electrokinetic cleanup of lead-contaminated soils. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**. v. 131, p. 283-291, 2005.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, p. 622.

BURGHIER, B.; M. CULPEPPER, M.; ZIEGER, W. **Remedial action costing procedures manual - EPA/600/8-87/049**. Prepared for U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response and Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Washington, DC. 1987.

CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; GUERRA, J.G.M. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p.27-39.

CERVEIRA, C.; MEINCKE, L.; GORZIZA, D.; CARVALHO, C. T.; RODRIGUES, M. L. K. Contaminação por mercúrio no trecho inferior da bacia hidrográfica do rio dos Sinos, RS. **FEPAM em Revista**, v. 5, n. 2, p. 15-18, 2011.

CERVEIRA, C.; MEINCKE, L.; SILVA, L. M. R.; CARVALHO, C. T.; RODRIGUES, M. L. K. Avaliação de metais em peixes do trecho inferior do rio dos Sinos, RS. **FEPAM em Revista**, v.7 n.1 n.2, p. 19-26, 2013.

CULLINANE, M. J.; AVERETT, D. E.; SHAFER, R. A.; MALE, J. W.; TRUITT, C. L.; BRADBURY, M. R. Guidelines for selecting control and treatment options for contaminated dredged material requiring restrictions. Puget Sound Dredged Disposal Analysis, U.S. Army Corps of Engineers, Seattle District, Seattle, WA. 1986.

DEFRA - Department for Environment, Food and Rural Affairs, Environment Agency of Bristol. Contaminants in Soil Collation of toxicological data and intake values for humans. **Chromium R&D Publication TOX.4**, 2002.

DERMONT, G.; BERGERON, M.; MERCIER, G.; RICHER-LAFLÈCHE, M. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1-31, 2008.

FEPAM. **Eventos de mortandade de peixes – rio dos Sinos**. 2ed. Porto Alegre: FEPAM, 2008. RELATÓRIO TÉCNICO.

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler. **Qualidade Ambiental – Região Hidrográfica do Guaíba**. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/monitor_agua.asp> Acesso em: abril 2014.

FERNANDES, A. N. **Caracterização química de substâncias húmicas, solos e turfas**. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 127, 2007.

FÖRSTNER, U. WITTMANN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2 ed. Springer Verlag, 1981, p. 486.

FRTR. Soil washing. Federal Remediation Technologies Roundtable.

USEPA, 401 M Street, S.W. Washington, DC, 1999. Disponível em: http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_21.html

GAN, S.; LAU, E. V.; NG, H. K. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2, p. 532-549, 2009.

GROMAIRE, M. C.; GARNAUD, S.; SAAD, M.; CHEBBO, G. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 521-533, 2001.

HAZAURDOUS WASTE CONSULTANT. **Remediating soil and sediment contaminated with heavy metals**. Amsterdam: Elsevier Science, 1996, p. 41.

HOPKINSON, L.; CUNDY, A.B. Electrokinetic Ferric Iron Remediation and Stabilisation (FIRS) of Hexavalent Chromium Contaminated Soils: An Ex Situ Field Scale Demonstration. **CL:AIRE Research Bulletin**. v. RB-9, 2009.

HOPKINSON, L.; CUNDY, A.B. FIRS - ferric iron remediation and stabilisation: A Novel Electrokinetic Technique for Soil Remediation and Engineering. **CL:AIRE Research Bulletin**. v. RB2:1-4. 2003.

HOPKINSON, L.; CUNDY, A.B. Treatment of Chromium Contamination and Chromium Ore Processing Residue. **CL:AIRE Research Bulletin**. v. TB14. 2007.

HOPKINSON, L.; CUNDY, A.; FAULKNER, D.; HANSEN, A.; POLLOCK, R. Electrokinetic stabilization of hexavalent chromium contaminated soils. In: REDDY K, CAMESELLE, C. (Org.) **Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater**. New Jersey: John Wiley. Cap. 10, 2008, p. 179 - 192.

HOROWITZ, A. J. **A primer on sediment-trace element chemistry**. 2 ed. Chelsea, EUA: Lewis Publishers, 1991, p. 136.

HUTCHISON, A. R.; ATWOOD, D. A. Mercury pollution and remediation: the chemist's response to a global crisis. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 33, n. 8, p. 631-645, 2003.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADEL, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 71, p. 95–122, 2004.

KITA, D.; KUBO, H. Several Solidified Sediment Examples. In: Proceedings of the Ninth Annual US/Japan Experts Meeting Management of Bottom Sediments Containing Toxic Substances. US Army Engineer Water Resources Support Center, Fort Belvoir, VA. 1983.

KUO, S.; LAI, M.S.; LIN, C.W. Influence of solution acidity and CaCl₂ concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils. **Environmental Pollution**, v.144, p. 918–925, 2006.

LIMA, R. J. C.; FREIRE, P. T. C.; SASAKI, J. M.; SARAIVA, A. A. F.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Estudo de coprólito da bacia sedimentar do araripe por meios de espectroscopia FT-IR e Difração de raios-X. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1946-1958, 2007.

MALCOLM, R. L. **Variations between humic substances isolated from soil, stream waters and groundwater as revealed by ¹³C NMR spectroscopy**. In: MacCarthy, P.; Clapp, C.E. ; Malcolm, R.L.; Bloom, P.R. eds. Humic substances in soil and crop science: selected readings. Madison, Wisconsin, USA, 1990. p. 13-35.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 7 ed. Boca Raton: CRC press, 1999, p. 898.

MEAGHER, R.H.B. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants, **Current Opinion in Plant Biology**, v. 3, p. 153–162, 2000.

MUDROCH, A.; AZCUE, J.M. **Aquatic sediment sampling**. Boca Raton: CRC Press, 1995. 219p.

MUKHOPADHYAY, B.; SUNDQUIST J.; SCHMITZ, R. J. Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II). **Journal of Environmental Management**, v. 82, p.66-76, 2007.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v.85, p. 145–163, 2001.

NAIME, R.; FAGUNDES, R.S. Controle da qualidade da água do arroio Portão, RS. Pesquisas em Geociências – Instituto de Geociências UFRGS, v. 32, p. 27-35, 2005.

PATKOWSKA, J. M.; HURSTHOUSE, A.; KIJ, H. P. The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behavior of Cd, Cu, Cr, Pb e Zn with a typical mixed brownfield deposit. **Environmental International**, v. 31, p. 513-521, 2005.

- PEARL, M.; PRUIJN, M.; BOVENDEUR, J. The application of soil washing to the remediation of contaminated soils. **Land Contamination Reclamation**, v. 14, p. 713-726, 2006.
- PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico – Enxofre. **Química Nova na Escola**, v. 16, p. 51, 2002.
- PENG, J.; SONG, Y.; YUAN, P.; CUI, X.; QIU, G. The remediation of heavy metals contaminated sediment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 633-640, 2009.
- PENNINGTON, J. W. **Mercury – a material survey**. Bureau of Mines – Information Circular n° 7941, p. 92, 1959.
- POLETO, C. (organizador). **Ambiente e sedimentos**. 1ed. Porto Alegre: ABRH, 2008, p. 404.
- RAICEVIC, S.; KALUDJEROVIC-RADOICIC, T.; ZOUBOULIS, A.I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification. **Journal of Hazardous Materials**. Belgrado, v. 117, p. 41–53, 2005.
- REDDY, K. R.; CAMESELLE, C. **Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater**. John Wiley & Sons, 2009.
- REDDY, K.R.; CHINTHAMREDDY, S.; SAICHEK R.E.; CUTRIGHT T.J. Nutrient amendment for the bioremediation of a chromium contaminated soil by electrokinetics. **Energy Sources**, v. 25, p. 931-943, 2003.
- REIS, E. LODOLO, A. MIERTUS, S. Survey of sediment Remediation technologies. 2007. Disponível em: <<http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/sediments/survey-of-sediment-remediation-tech.pdf>> Acesso em: abril 2014.
- RENZONI, A.; ZINO, F.; FRANCHI, E. Mercury Levels along the Food Chain and Risk for Exposed Populations. **Environmental Research**, Section a 77, p. 68-72, 1998.
- RODRIGUES, M. L. K. **Origem, distribuição e mobilidade potencial de metais pesados em ambiente fluvial impactado por curtumes**. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 255, 2007.
- RUSSELL, M. A.; WALLING, D. E.; HODGKINSON, R. A. Suspended Sediment Sources in Two Small Lowland Agricultural Cachtments in the UK. **Journal of Hydrology**. v. 252, p.1-24, 2001.
- SILVA, L. **Estruturas químicas dos ácidos húmicos de sedimento de mangue e o nível de poluição ambiental**. 2001. 81 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- SIMPSON, S. L.; BATLEY, G. E.; CHARITON, A. A.; STAUBER, J.; KING, C. K.; CHAPMAN, J. C.; HYNE, R. V.; GALE, S. A.; ROACH, A. C.; MAHER, W. A. **Handbook for sediment quality assessment**. Centre for Environmental Contaminants Research, 2005.

SU, C.; LUDWIG, R.D. Treatment of Hexavalent Chromium in Chromite Ore Processing Solid Waste Using a Mixed Reductant Solution of Ferrous Sulfate and Sodium Dithionite. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 6208–6216, 2005.

TEIXEIRA, P. C. Enxofre. **Balanco Mineral Brasileiro 2001 – DNPM**, 2001.

US Army Environmental Center. In-Situ Electrokinetic Remediation of Metal Contaminated Soils Technology Status Report. 2000. Report Number: SFIM-AEC-ET-CR-9902. Disponível em: <<http://www.cluin.org/download/toolkit/thirdednew/insituelectrokinetic.pdf>> Acesso em junho de 2014.

US EPA – U.S. Environmental Protection Agency. Great Lakes National Program Office. Risk assessment and modeling overview document. In: **Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS Program)**. 1994. Disponível em: <<http://www.epa.gov/glnpo/arcs/EPA-905-B94-003/EPA-905-B94-003.html>>. Acesso em: abr 2014.

US EPA – U. S. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. In: **Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites**. 2005. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/sediment/guidance.htm>> Acesso em maio 2014.

US EPA – U. S. Environmental Protection Agency. Electrochemical Remediation Technologies (ECRTs) — In Situ Remediation of Contaminated Marine Sediments. **Report EPA/540/R - 04/507**, 2007a.

US EPA – U.S. Environmental Protection Agency. **SW-846 on line**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>>. Acesso em: abril. 2014. 2007b

VILLANUEVA, A.; TASSI, R.; ALLASIA, D. G. Controle da Drenagem Urbana: os casos de Porto Alegre e Caxias do Sul/RS - Brasil. In: Adolfo O. N. Villanueva; Joel A. Goldenfum; André L. L. da Silveira. (Org.). Soluções para a drenagem urbana em países da América Latina. 1 ed. Porto Alegre/RS, 2001, v. 1, p. 1-174.

VIRKUTYTEA, J.; SILLANPAAA, M.; LATOSTENMAAB, P. Electrokinetic soil remediation: critical overview. **The Science of the Total Environment**, Oulu - Finland, v. 289, p. 97-121, 2002.

VOGLAR, D.; LESTAN, D. Pilot-scale washing of metal contaminated garden soil using EDTA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215-216, p. 32-39, 2012.

WANG, J.; FENGA, X.; ANDERSONC, C. W. N.; XINGD, Y.; SHANGA, L. Remediation of mercury contaminated sites – A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 221– 222, p. 1– 18, 2012.