

JACKSON ROEHRIG *n 224*

REMEDIÇÃO DE SÍTIOS CONTAMINADOS ATRAVÉS DA  
EXTRAÇÃO DE VAPORES DO SOLO

Dissertação de mestrado apresentada  
à Faculdade de Engenharia Civil da  
Universidade Estadual de Campinas  
como requisito para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia  
Civil.

*Declaro tratar de versão definitiva da Dissertação  
de Mestrado aprovada no dia 18.12.91*

*Eugenio*  
ORIENTADOR: PROF. DR. EUGENIO DA MOTTA SINGER *n 1 calce*

CAMPINAS, 1991

JACKSON ROEHRIG

REMEDIAÇÃO DE SÍTIOS CONTAMINADOS ATRAVÉS DA  
EXTRAÇÃO DE VAPORES DO SOLO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPINAS, 1991

JACKSON ROEHRIG

REMEDIÇÃO DE SÍTIOS CONTAMINADOS ATRAVÉS DA  
EXTRAÇÃO DE VAPORES DO SOLO

Dissertação de mestrado apresentada  
à Faculdade de Engenharia Civil da  
Universidade Estadual de Campinas  
como requisito para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia  
Civil.

ORIENTADOR: PROF. DR. EUGENIO DA MOTTA SINGER  
*Professor Assistente Doutor do  
Departamento de Hidráulica e  
Saneamento da Faculdade de  
Engenharia Civil de Campinas -  
UNICAMP*

CAMPINAS, 1991

À  
Martina Arens Roehrig e  
Paula Roehrig

## AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho, pude contar com a ajuda de várias pessoas. Dentre estas, agradeço com atenção especial:

- Ao meu orientador Prof. Dr. Eugenio da Motta Singer, pelas discussões deste trabalho, bem como pelo apoio e incentivo.
- Aos Analistas de Sistema Angela Maria de Oliveira Moraes e Nilton Giangiulio Júnior, da CETESB, pela grande ajuda durante a programação do modelo matemático.
- Ao Engenheiro Alcides Diniz Garcia Jr., da CETESB, pelas discussões deste trabalho, bem como pelo apoio e incentivo.
- Aos Engenheiros Rodrigo Cesar de Araujo Cunha, Maria José de Barros Fraccaroli e Marco Antonio Günther da CETESB pelas importantes bibliografias emprestadas.

## ÍNDICE

LISTA DE QUADROS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Escopo do Problema.....	1
1.2 - Aspectos Legais e Políticos.....	3
2 - OBJETIVOS.....	6
3 - PRINCIPAIS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE SÍTIOS	
CONTAMINADOS.....	7
3.1 - Processos Térmicos.....	7
3.1.1 - Incinerador de Leito Fluidizado.....	10
3.1.2 - Incinerador de Forno Rotativo.....	11
3.1.3 - Pirólise.....	12
3.1.4 - Vitrificação.....	13
3.2 - Técnicas de Extração.....	13
3.2.1 - Lavagem do Solo.....	13
3.2.2 - Extração de Vapores do Solo.....	14
3.2.3 - Dessorção de Compostos Voláteis da água	15
3.3 - Processos Químicos.....	16
3.3.1 - Oxidação.....	16
3.3.2 - Ozonização.....	17
3.3.3 - Peróxido de Hidrogênio.....	18
3.3.4 - Redução.....	18
3.3.5 - Descloração com Glicolato.....	19
3.4 - Estabilização / Solidificação.....	19
3.4.1 - Processos Convencionais.....	19
3.4.2 - Polimerização.....	20

3.4.3 - Vitrificação in Situ.....	20
3.5 - Contenção.....	21
3.5.1 - Cobertura Superficial.....	21
3.5.2 - Barreiras Verticais.....	22
3.6 - Processos Biológicos.....	23
4 - EXTRAÇÃO DE VAPORES DO SOLO (EVS).....	26
4.1 - Descrição do Processo.....	26
4.2 - Escoamento de Gases e Vapores no Solo.....	32
4.2.1 - Fundamentos.....	32
4.2.2 - Fluxo Estacionário de Vapor no Solo....	45
4.2.3 - Fluxo Transiente de Vapor no Solo.....	47
4.3 - Fatores que Afetam o Desempenho da EVS.....	50
4.3.1 - Temperatura.....	51
4.3.2 - Umidade do Ar.....	51
4.3.3 - Evaporação.....	51
4.3.4 - Condutividade do Fluido.....	52
4.3.5 - Porosidade.....	55
4.3.6 - Umidade do Solo.....	56
4.3.7 - Concentração dos Contaminantes.....	57
4.3.8 - Pressão de Vapor.....	58
4.3.9 - Constante de Henry.....	61
4.3.10 - Viscosidade.....	64
4.3.11 - Coeficientes de Partição.....	66
a - Coeficiente de Partição	
solo/água ( $K_d$ ).....	67
- Correlação entre $K_{oc}$ e $K_{ow}$ .....	72
- Correlação entre $K_{oc}$ e $s$ .....	72
- Correlação entre $K_{oc}$ e $^1\chi$ .....	78
b - Coeficiente de Partição	
Resíduo/água ( $K_o$ ).....	79
4.3.12 - Solubilidade.....	80
4.3.13 - Atividade.....	83

4.4 - Distribuição dos Compostos entre as Fases	
Presentes no Solo.....	87
4.4.1 - Fases Presentes no Solo.....	87
4.4.2 - Equilíbrio entre Fases.....	93
5 - MODELAGEM DA EXTRAÇÃO DE VAPORES DO SOLO.....	102
5.1 - Descrição do Modelo de Extração de Vapores do	
Solo.....	102
5.2 - Exemplo de Aplicação do Modelo de Extração de	
Vapores do Solo e Interpretação dos Resultados..	114
6 - CONCLUSÕES.....	126
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 3.1	- Técnicas de Remediação Aplicadas em Escala Real e Piloto.....	8
QUADRO 4.1	- Solução das Equações 27, 34 e 37 para Diferentes Valores de Z e $P_w/P_o$ .....	43
QUADRO 4.2	- Valores Típicos de Permeabilidade Intrínseca para Materiais Geológicos não Consolidados.....	54
QUADRO 4.3	- Equações de Regressão para Estimativa de $K_{oc}$ a partir de $K_{ow}$ .....	73
QUADRO 4.4	- Informações sobre as Equações do Quadro 4.3.	75
QUADRO 4.5	- Equações de Regressão para Estimativa de $K_{oc}$ a partir da Solubilidade.....	76
QUADRO 4.6	- Informações sobre as Equações do Quadro 4.5.....	77
QUADRO 4.7	- Informações sobre as Equações 118 e 119....	79
QUADRO 4.8	- Sucesso Relativo das Equações mais empregadas na Determinação do Equilíbrio Líquido-líquido.....	100
QUADRO 5.1	- Fatores de Integração, Número de Iterações, Intervalo Final e Inicial de Integração....	111
QUADRO 5.2	- Parâmetros Relativos aos Compostos, utilizados no Modelo.....	117
QUADRO 5.3	- Parâmetros Relativos ao Solo, utilizados no Modelo.....	118
QUADRO 5.4	- Frações Molares dos Compostos, utilizadas na Obtenção das Figuras 5.2 a 5.4.....	118
QUADRO 5.5	- Frações Mássicas dos Compostos apresentados nas Figuras 5.5 a 5.10.....	118
QUADRO 5.6	- Valores utilizados na Obtenção das Figuras 5.5 a 5.12.....	119
QUADRO 5.7	- Frações Mássicas dos Compostos apresentadas nas Figuras 5.10 a 5.12.....	119

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1	- Esquema de um Sistema de Extração de Vapores do Solo.....	27
FIGURA 4.2	- Exemplo de uma Curva de Vazão Mássica Ideal em um Sistema de EVS.....	30
FIGURA 4.3	- Curva da Variação da Vazão Mássica em um Sítio Contaminado em Nurembergue (Alemanha)	31
FIGURA 4.4	- Curva de Variação da Vazão Mássica em um Sítio Contaminado em Berlin (Alemanha).....	31
FIGURA 4.5	- Variação da Relação Fluxo Darcyniano / Fluxo de Deslizamento em Função do Raio Médio do Poro.....	34
FIGURA 4.6	- Adsorção de Compostos Orgânicos Voláteis para Diferentes Umidades do Solo.....	57
FIGURA 5.1	- Fluxograma do Modelo na Presença de co-solvente.....	106
FIGURA 5.2	- Influência do Teor de Carbono Orgânico sobre a Remoção dos Compostos.....	120
FIGURA 5.3	- Influência do Teor de Carbono Orgânico sobre a Remoção dos Compostos.....	120
FIGURA 5.4	- Influência do Teor de Carbono Orgânico sobre a Remoção do Benzeno e Tolueno.....	121
FIGURA 5.5	- Influência da Concentração de Etanol sobre a Remoção do Clorofórmio.....	121
FIGURA 5.6	- Influência da Concentração de Etanol sobre a Remoção do Benzeno.....	122
FIGURA 5.7	- Influência da Concentração de Etanol sobre a Remoção do 1,2 Dicloroetano.....	122
FIGURA 5.8	- Influência da Concentração de Etanol sobre a Remoção do Tolueno.....	123
FIGURA 5.9	- Influência da Concentração de Etanol sobre a Concentração Remanescente no Solo de Todos os Compostos (com Excessão do Etanol).....	123

FIGURA 5.10 - Influência da Umidade sobre a Remoção dos Compostos.....	124
FIGURA 5.11 - Influência da Umidade sobre a Remoção do Etanol.....	124
FIGURA 5.12 - Influência da Umidade sobre a Remoção do Benzeno.....	125

## LISTA DE SIMBOLOS

- $a$  = constante [adim.]
- $a_i$  = atividade do composto  $i$  [adim.]
- $A$  = índice referente à água [adim.]
- $A$  = grau de aeração do solo [adim.]
- $A_{ij}$  = logaritmo do coeficiente de atividade do composto  $i$  em diluição infinita no composto  $j$  [adim.]
- $b$  = constante [K]
- $BCF_{(t)}$  = fator de bioconcentração em fluxo contínuo [adim.]
- $BCF_{(f)}$  = fator de bioconcentração em ecossistema modelo [adim.]
- $c_{CS}$  = concentração de co-solvente [ $M.L^3$ ]
- $C_{G1}$  = concentração molar de um composto  $i$  na fase gasosa [ $mol.m^{-3}$ ]
- $C'_{ims}$  = concentração mássica do composto  $i$  na matriz do solo
- $C_{is}$  = concentração do composto  $i$  em solução [ $M.L^{-3}$ ]
- $C_{L1}$  = concentração molar de um composto  $i$  na fase gasosa [ $mol.m^{-3}$ ]
- $CS$  = índice referente ao co-solvente [adim.]
- $d_e$  = diâmetro efetivo do poro [L]
- $D$  = índice referente à fase aquosa [adim.]
- $D_{15}$  = tamanho do grão para o qual 15% em peso das partículas são menores [L]
- $erf$  = função erro [adim.]
- $f$  = fugacidade [ $M.L^{-1}.T^{-2}$ ]
- $f_{oc}$  = fração mássica de carbono orgânico no solo [adim.]
- $F$  = fluxo molar [ $mol.L^{-2}.T^{-1}$ ]
- $F'$  = fator de progressão [adim.]
- $g$  = constante de aceleração da gravidade [ $L.T^{-2}$ ]
- $h$  = umidade volumétrica do solo [adim.]
- $H$  = constante de Henry [ $M.L^2.T^{-2}.mol^{-1}$ ]
- $H_{C1}$  = constante de Henry [adim.]
- $H_x$  = constante de Henry [ $M.L^{-1}.T^{-2}$ ]

- $i$  = índice referente a um composto [adim.]  
 $j$  = índice referente a um composto [adim.]  
 $k$  = permeabilidade intrínseca do solo [ $L^2$ ]  
 $k_f$  = permeabilidade de um fluido [ $L^2$ ]  
 $k_r$  = permeabilidade relativa [adim.]  
 $K$  = condutividade do fluido [ $L.T^{-1}$ ]  
 $K_{cs}$  = coeficiente de partição do co-solvente entre duas fases líquidas [adim.]  
 $K_D$  = coeficiente de partição solo - água [ $M^{-1}.L^3$ ]  
 $K_h$  = coeficiente de partição ar - água [adim.]  
 $K'_i$  = constante de proporcionalidade entre  $m'_i$  e a pressão parcial de um composto [ $L^{-2}.T^2$ ]  
 $K_o$  = coeficiente de partição resíduo - água [adim.]  
 $K_{oc}$  = coeficiente de partição carbono orgânico - água [adim.]  
 $K_{om}$  = coeficiente de partição matéria orgânica - água [adim.]  
 $K_{ow}$  = coeficiente de partição octanol - água [adim.]  
 $L$  = altura do filtro do poço [L]  
 $L_i$  = logaritmo neperiano do coeficiente de atividade do composto  $i$  em diluição infinita [adim.]  
 $L_v$  = calor de vaporização por moles do líquido [ $M.L^2.T^{-2}.mol^{-1}$ ]  
 $m_D$  = massa da fase aquosa [M]  
 $m_i$  = massa de um composto  $i$  [M]  
 $m'_i$  = massa de gás dissolvida por unidade de volume de solvente [ $M.L^{-3}$ ]  
 $m_{iD}$  = massa do composto  $i$  presente na solução aquosa [M]  
 $m_{ims}$  = massa do composto  $i$  na matriz sólida [M]  
 $m_{tms}$  = massa total da matriz sólida [M]  
 $Mw$  = peso molecular [ $M.mol^{-1}$ ]  
 $Mw_A$  = peso molecular da água [ $M.mol^{-1}$ ]  
 $Mw_D$  = peso molecular da solução aquosa [ $M.mol^{-1}$ ]  
 $Mw_i$  = peso molecular de um composto  $i$  [ $M.mol^{-1}$ ]  
 $n$  = número de compostos [adim.]  
 $n_A$  = número de moles de água [mol]

$n_{CS}$  = número total de moles de co-solvente [mol]  
 $n_{CSD}$  = número total de moles de co-solvente presentes na fase aquosa [mol]  
 $n_D$  = número de moles presentes na solução aquosa [mol]  
 $n_G$  = número de moles presentes na fase gasosa [mol]  
 $n_i$  = número de moles de um composto  $i$  [mol]  
 $n_{iD}$  = número de moles de um composto  $i$  presentes na fase aquosa [mol]  
 $n_{iG}$  = número de moles de um composto  $i$  presentes na fase gasosa [mol]  
 $n_{ims}$  = número de moles de um composto  $i$  presentes na matriz sólida [mol]  
 $n_{iL}$  = número de moles de um composto  $i$  presentes na fase livre [mol]  
 $n_{tL}$  = número de moles presentes na fase livre [mol]  
 $NP$  = número de iterações [adim.]  
 $N_R$  = número de Reynolds [adim.]  
 $P$  = pressão [ $M.L^{-1}.T^{-2}$ ]  
 $P'$  = pressão relativa [ $M.L^{-1}.T^{-2}$ ]  
 $Pa$  = Parachor [adim.]  
 $P_B$  = pressão relativa a uma temperatura de ebulição [ $M.L^{-1}.T^{-2}$ ]  
 $PC$  = índice referente a um pseudo-composto  
 $P_i^P$  = pressão parcial do composto  $i$  [ $M.L^{-1}.T^{-2}$ ]  
 $P_i^V$  = pressão de vapor do composto  $i$  [ $M.L^{-1}.T^{-2}$ ]  
 $P_{(poro)}^V$  = pressão de vapor em um poro [ $M.L^{-1}.T^{-2}$ ]  
 $P_o$  = pressão inicial [ $M.L^{-1}.T^{-2}$ ]  
 $P_w$  = pressão no poço de extração [ $M.L^{-1}.T^{-2}$ ]  
 $q$  = fluxo volumétrico [ $L.T^{-1}$ ]  
 $Q$  = vazão volumétrica [ $L^3.T^{-1}$ ]  
 $Q_M$  = vazão molar [ $mol.T^{-1}$ ]  
 $Q_w$  = vazão volumétrica no poço de extração [ $L^3.T^{-1}$ ]  
 $r$  = raio [L]

$r_c$  = raio de curvatura do menisco côncavo [L]  
 $r_i$  = raio de influência [L]  
 $r_p$  = raio do poro capilar [L]  
 $r_w$  = raio do poço [L]  
 $R$  = constante dos gases [ $L^2.K^{-1}.T^{-2}.mol^{-1}$ ]  
 $s$  = solubilidade [ $M.L^{-3}$ ]  
 $s_m$  = solubilidade molar [ $mol.L^{-3}$ ]  
 $s_x$  = fração molar correspondente à solubilidade [adim.]  
 $S$  = coeficiente de armazenamento [adim.]  
 $S_A$  = grau de saturação do solo [adim.]  
 $S_e$  = grau de saturação efetiva [adim.]  
 $s_M$  = solubilidade molar [ $mol.L^{-3}$ ]  
 $S_r$  = grau de saturação residual [adim.]  
 $S_S$  = coeficiente de armazenamento específico [ $L^{-1}$ ]  
 $t$  = tempo [T]  
 $T$  = temperatura [K]  
 $T'$  = temperatura de referência [K]  
 $T_B$  = temperatura de ebulição [K]  
 $T_R$  = transmissividade [ $L^2.T^{-1}$ ]  
 $u$  = variável da função poço [adim.]  
 $v$  = velocidade [ $L.T^{-1}$ ]  
 $V_A$  = volume de água do solo [ $L^3$ ]  
 $V_D$  = volume da fase aquosa [ $L^3$ ]  
 $V_G$  = volume do solo ocupado pelo gás [ $L^3$ ]  
 $V_t$  = volume total do solo [ $L^3$ ]  
 $V_v$  = volume de vazios do solo [ $L^3$ ]  
 $W_{(u)}$  = função poço [adim.]  
 $x_{CS}$  = fração molar de co-solvente na fase aquosa [adim.]  
 $x_i$  = fração molar do composto i na fase líquida [adim.]  
 $y_i$  = fração molar do composto i na fase gasosa [adim.]  
 $z_{CS}$  = fração molar de co-solvente na fase livre [adim.]  
 $z_i$  = fração molar do composto i na fase livre [adim.]  
 $Z'$  = carga hidráulica [L]  
 $Z'_r$  = carga hidráulica relativa [L]

- $Z'_o$  = carga hidráulica inicial [L]  
 $Z$  = variável definida na equação 32 [adim.]
- $\alpha$  = ângulo de contato entre superfícies [graus]
- $\gamma_A^{c s \infty}$  = coeficiente de atividade da água em diluição infinita no co-solvente [adim.]
- $\gamma_{c s}^{A \infty}$  = coeficiente de atividade do co-solvente em diluição infinita na água [adim.]
- $\gamma_{c s}^{FL}$  = coeficiente de atividade do co-solvente na fase livre [adim.]
- $\gamma_{HC}^{A \infty}$  = coeficiente de atividade de um hidrocarboneto em diluição infinita na água [adim.]
- $\gamma_{HC}^{c s \infty}$  = coeficiente de atividade de um hidrocarboneto em diluição infinita em um co-solvente [adim.]
- $\gamma_{HC}^{m \infty}$  = coeficiente de atividade de um hidrocarboneto em diluição infinita em uma mistura [adim.]
- $\gamma_i$  = coeficiente de atividade de um composto i [adim.]
- $\gamma_i^{A \infty}$  = coeficiente de atividade de um composto i em diluição infinita na fase aquosa [adim.]
- $\gamma_i^A$  = coeficiente de atividade de um composto i na fase aquosa [adim.]
- $\gamma_i^{\infty}$  = coeficiente de atividade de um composto i em diluição infinita [adim.]
- $\gamma_E$  = peso específico [M.L<sup>-2</sup>.T<sup>-2</sup>]
- $\delta_i$  = número de átomos não hidrogenados que cercam um átomo [adim.]
- $\Delta' \chi^v$  = diferença entre o índice de conectividade de uma molécula polar e a equivalente não-polar [adim.]
- $\zeta$  = constante de Euler [adim.]
- $\eta_e$  = porosidade efetiva do solo [adim.]
- $\eta_g$  = porosidade preenchida por gás [adim.]
- $\eta_T$  = porosidade do solo [adim.]
- $\Theta_{i j}$  = função da equação semi-empírica de Wilke [adim.]
- $\lambda$  = parâmetro de distribuição do tamanho do poro [adim.]

$\mu$  = viscosidade [M.L<sup>-1</sup>.T<sup>-1</sup>]  
 $\nu_M$  = volume molar [L<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>]  
 $\nu_{MV}$  = volume molar do vapor [L<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>]  
 $\nu_{ML}$  = volume molar do líquido [L<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>]  
 $\xi$  = diâmetro característico [L]  
 $\rho$  = densidade do fluido [M.L<sup>-3</sup>]  
 $\sigma$  = tensão superficial [M.T<sup>-2</sup>]  
 $\sigma_d$  = desvio padrão  
 $\phi$  = potencial do fluido [L<sup>2</sup>.T<sup>-2</sup>]  
 $\chi$  = índice de conectividade molecular de 1<sup>a</sup> ordem [adim.]  
 $\varphi$  = energia livre molar  
 $\varphi^o$  = energia livre molar do composto puro  
 $\varphi$  = energia livre molar de uma mistura ideal  
 $\Omega_u$  = função tabelada [adim.]

## RESUMO

A Extração de Vapores do Solo (EVS) é uma técnica frequentemente aplicada na remediação de zonas vadasas contaminadas por compostos voláteis, como por exemplo gasolina e solventes orgâno-clorados, bem como no controle da migração de gases, como por exemplo o metano. Consiste da formação de um gradiente de pressões no solo, responsável pelo fluxo preferencial de gases e vapores. Este trabalho apresenta as equações de fluxo de gases em meios porosos, e compara os resultados correspondentes com as equações de fluxo de águas subterrâneas.

As equações de equilíbrio entre as fases do solo são analisadas a partir dos fatores que afetam a EVS. Um modelo simplificado descrevendo a extração de vapores do solo é desenvolvido a partir destas equações básicas. Considerando-se o solo homogêneo e equilíbrio instantâneo entre fases, o modelo proposto também leva em consideração os efeitos decorrentes da presença de co-solventes. Finalmente, a relevância de alguns parâmetros tais como fração de carbono orgânico, umidade do solo e fração de co-solvente é analisada a partir de um exemplo de aplicação para um caso típico.

## ABSTRACT

The Soil Vapor Extraction (EVS) is a technique frequently applied in the remediation of contaminated vadose zones by volatile compounds such as gasoline and chlorinated organic solvents, as well as on the gas migration, as methane for example. The procedure consists on creating a pressure gradient in the soil, inducing preferential flow of gases and vapours. This work presents the gas flow equations in the porous media and compares the corresponding results against established groundwater flow.

The soil phase equilibrium equations are analysed under the light of the controlling factors over EVS. A simplified model describing vapour extraction is developed from those basic equations. Assuming homogeneous soil and instantaneous equilibrium amongst phases, the presently proposed model also takes into account the effects brought about by the presence of co-solvents. Finally, the relevance of some parameters such as organic carbon fraction, soil humidity and co-solvent fraction are analysed under one typical application case.

## 1 Introdução

### 1.1 - Escopo do problema

Na problemática do abastecimento, as águas subterrâneas tem um alcance social (no Brasil, 60% do consumo de água potável), econômico (trata-se de um recurso complementar e mais barato na área servida pela rede pública de abastecimento) e estratégico, isto é, capaz de atender às necessidades vitais no caso de uma catástrofe nuclear, acidente ou ato de vandalismo que contamine os mananciais de superfície. Elas são, tanto pela quantidade como pela qualidade, fator de desenvolvimento econômico e bem-estar social (PACHECO e REBOUÇAS, 1984).

A água subterrânea contribui, segundo dados do Departamento de Água e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE), com 13% da água de abastecimento do município de São Paulo, onde existem 6000 poços cadastrados. Segundo TINOCO et al (1990), existem cerca de 7000 poços profundos ativos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), além de milhares de poços rasos do tipo cisterna, que existem espalhados por toda a periferia, em especial nas áreas não servidas pela rede pública de água. Existem evidências, porém, de que o número de poços ultrapasse em muito esse valor. Pacheco (1984) localizou 475 poços em uma área de 100 km<sup>2</sup>, onde apenas 247 poços estavam cadastrados no DAEE. Analisando os dados cadastrais relativos a cerca de 2300 poços na RMSP, verificou-se que uma parcela pouco significativa é utilizada para abastecimento público (11%), prevalecendo os usos particular e industrial. Existe ainda uma crescente dificuldade na captação de água superficial de boa qualidade e em grande quantidade, o que torna evidente a necessidade de se proteger os mananciais subterrâneos.

A experiência internacional tem mostrado que os compostos voláteis formam um grupo de contaminantes encontrados

frequentemente em águas subterrâneas e solos. Exemplo desses compostos são os alcanos e alcenos clorados, aromáticos, e compostos da gasolina. Uma característica desses compostos é o deslocamento da zona vadosa para a zona saturada e vice-versa. Portanto, a remediação de sítios contaminados por compostos voláteis deve normalmente contar com processos que englobem ambas as zonas. Dois exemplos típicos são a remoção de compostos orgâno-clorados voláteis da água através de torres de dessorção (air stripping) e da zona vadosa por extração de vapores do solo, ou a remoção da gasolina sobre o lençol d'água através de bombeamento e na zona vadosa através de extração de vapores do solo. Ambos os sistemas de remediação englobam as zonas vadasas e saturada.

A problemática da contaminação de água subterrânea e solo por compostos orgâno-halogenados ainda não foi satisfatoriamente estudada em São Paulo e no Brasil. Alguns casos de contaminação são conhecidos, mas não existe um cadastro oficial de locais contaminados. Por outro lado, os dados publicados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), do Estado de São Paulo, relativos à produção e destinação final de resíduos sólidos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), permitem uma avaliação qualitativa do potencial de contaminação do solo e das águas subterrâneas. Segundo a CETESB (1990), dos 2,6 milhões de toneladas de resíduos industriais produzidos anualmente na RMSP, 1 milhão de toneladas (38,5%) são dispostos inadequadamente no solo. Toda a disposição de resíduos classe I (perigosos) no solo é feita de maneira inadequada (44% dos resíduos perigosos produzidos são dispostos no solo). Esses dados mais do que apresentam um potencial de contaminação, praticamente evidenciando a presença desta. As fontes de contaminação, porém, não são originadas apenas da disposição inadequada de resíduos no solo. Acidentes durante o transporte, estocagem e tratamento de resíduos e de matérias-primas, assim como aterros de resíduos domésticos,

aumentam ainda mais esse potencial de contaminação.

O potencial de contaminação por gasolina foi tratado por OLIVEIRA et al (1990). Segundo os autores, o município de São Paulo está sob eminente ameaça de contaminação por milhares de tanques de gasolina enterrados. Em 1995, mais de 1300 postos de gasolina, contendo milhares de tanques de estocagem, terão 20 anos de idade. A experiência na Europa e Estados Unidos tem mostrado que a maioria dos tanques sem proteção catódica sofrem corrosão e vazam dentro de 20 anos após a instalação (OLIVEIRA et al, 1990)

O processo de extração de vapores do solo (EVS), é uma técnica de remediação de zonas vadasas contaminadas por gases ou vapores. Consiste basicamente da formação de um gradiente de pressões a partir de aplicação de vácuo no solo, causando um deslocamento dos gases e vapores em direção à fonte de pressão negativa (geralmente um poço de extração). Os gases extraídos devem geralmente sofrer tratamento antes de serem emitidos na atmosfera. A EVS, talvez devido à frequência dos casos em que pode ser aplicada, associado ao relativamente baixo custo e à boa eficiência obtida, é o processo de remediação in Situ mais empregado (MURDOCH et al, 1988, apud EPA, 1990). Como a maioria dos processos de remediação, a EVS tem limitações. Uma delas, obviamente, é que os compostos presentes no solo sejam voláteis. As condições favoráveis à aplicação da EVS incluem solos mais permeáveis e homogêneos.

## 1.2 - Aspectos Legais e Políticos

As questões legais relacionadas à remediação de sítios contaminados estão previstas no âmbito federal e estadual. A Lei Federal nº 6938 de 31 de agosto de 1981, no seu artigo segundo, prevê que a Política Nacional de Meio Ambiente tem por objetivo a

preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento sócio-econômico, aos interesses de segurança nacional e à proteção da dignidade humana, atendidos, entre outros, os seguintes princípios:

- VII - acompanhamento do estado da qualidade ambiental;
- VIII - recuperação de áreas degradadas;
- IX - proteção de áreas ameaçadas de degradação;

De acordo com o artigo 4º da referida lei, a política do meio ambiente visará:

- VI - à preservação e restauração dos recursos ambientais com vistas à sua utilização racional e disponibilidade permanente, concorrendo para a manutenção do equilíbrio ecológico propício à vida;
- VII - à imposição, ao poluidor e ao predador, da obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados e, ao usuário, da contribuição pela utilização de recursos ambientais com fins econômicos.

Segundo o artigo 1º do Decreto nº 88351 de 1º de julho de 1983, que regulamenta a lei nº 6938, de 31 de agosto de 1981, estão entre os objetivos da execução da Política Nacional de Meio Ambiente por parte do Poder Público, nos seus diferentes níveis de governo:

- VI - identificar e informar aos órgãos e entidades do Sistema Nacional de Meio Ambiente sobre a existência de áreas degradadas, ou ameaçadas de degradação, propondo medidas para sua recuperação;

A nível estadual, o artigo 191 da Constituição do Estado de São Paulo estabelece que o Estado e os municípios providenciarão,

com a participação da coletividade, a preservação, conservação, defesa, recuperação e melhoria do meio ambiente natural, artificial e do trabalho, atendidas as peculiaridades regionais e locais e em harmonia com o desenvolvimento social e econômico. Segundo o artigo 193 desta constituição, o Estado, mediante lei, criará um sistema de administração da qualidade ambiental, proteção, controle e desenvolvimento do meio ambiente e uso adequado dos recursos naturais, para organizar, coordenar e integrar as ações de órgãos e entidades da administração pública direta e indireta, assegurada a participação da coletividade, com o fim de:

II - adotar medidas, nas diferentes áreas da ação pública e junto ao setor privado, para manter e promover o equilíbrio ecológico e a melhoria da qualidade ambiental, prevenindo a degradação em todas as suas formas e impedindo ou mitigando impactos ambientais negativos e recuperando o meio ambiente degradado;

Artigo 194 - aquele que explorar recursos naturais fica obrigado a recuperar o meio ambiente degradado, de acordo com a solução técnica exigida pelo órgão público competente, na forma de lei.

Parágrafo único - é obrigatória, na forma de lei, a recuperação, pelo responsável, da vegetação adequada nas áreas protegidas, sem prejuízo das demais sanções cabíveis.

## 2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- descrição da técnica de extração de vapores de solo, relativa às equações de fluxo e aos parâmetros que influenciam o processo;

- desenvolvimento de um modelo simplificado que simule a extração de vapores do solo.

### 3. Principais Técnicas de Remediação de Sítios Contaminados

As técnicas de remediação tem como objetivo a redução permanente e efetiva do volume, toxicidade ou mobilidade dos contaminantes no solo, na água subterrânea e no ar. Existem várias formas de classificação dos processos de remediação, tais como: métodos in Situ, sobre o sítio (on site) e fora do sítio (off site), referentes ao local de aplicação do processo; métodos físico-químicos, térmicos ou biológicos; métodos de saneamento ou de contenção. O quadro 3.1 apresenta as principais técnicas de remediação, aplicadas em escala piloto e real, nos países industrializados. Os processos descritos a seguir estão entre os mais aplicados para remediação, sendo que alguns deles também são utilizados no tratamento e disposição de resíduos sólidos.

#### 3.1 - Processos Térmicos

Os processos térmicos tem sido empregado tradicionalmente no tratamento de resíduos sólidos, sendo também muito utilizados na remediação de solos contaminados. Segundo os dados do órgão de proteção ambiental americano (EPA), 20% dos sítios contaminados incluídos no Superfundo irão ser tratados por incineração, dos quais 50% deverão ser sobre o sítio (McCORMICK e DUKE , 1989). A maior vantagem da incineração é a destruição eficiente dos resíduos perigosos. Por outro lado, existe o problema da contaminação do ar, e do processo ser destrutivo, ou seja, o solo não é recuperado, devendo ser disposto em local adequado.

As estações de incineração são construídas para volumes de contaminação variando de menos de 6500 m<sup>3</sup> até mais de 260000 m<sup>3</sup>. Um valor típico é da ordem de 35000 m<sup>3</sup> (McCORMICK e DUKE, 1989).

Quadro 3.1: Técnicas de remediação aplicadas em escala real e piloto (EPA, 1988; EPA, 1990; JESSBERGER e DEMMERT, 1990; modificados).

Tratamento térmico	<ul style="list-style-type: none"> <li>. incinerador de leito fluidizado</li> <li>. incinerador de forno rotativo</li> <li>. pirólise</li> <li>. desgaseificação</li> <li>. oxidação catalítica</li> </ul>
Extração	<ul style="list-style-type: none"> <li>. lavagem do solo com água</li> <li>. lavagem com produtos químicos</li> <li>. extração de vapor do solo com ar</li> <li>. extração de vapor do solo com vapor d'água</li> <li>. dessorção de compostos voláteis da água com ar (air stripping)</li> <li>. dessorção de compostos voláteis da água com vapor d'água (steam stripping)</li> </ul>
Processos Químicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>. oxidação</li> <li>. redução</li> <li>. descloração com glicolato</li> <li>. ozonização</li> </ul>
Estabilização/Solidificação	<ul style="list-style-type: none"> <li>. Polimerização</li> <li>. cimento portland pozolânico</li> <li>. cinza volante pozolânica - cal</li> <li>. microencapsulamento com termoplásticos</li> <li>. sorção</li> <li>. vitrificação</li> </ul>
Contenção	<ul style="list-style-type: none"> <li>. cobertura superficial</li> <li>. cobertura subsuperficial</li> <li>. barreiras verticais</li> <li>. métodos hidráulicos</li> </ul>
Processos Biológicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>. aeróbio</li> <li>. anaeróbio</li> </ul>

Os processos térmicos mais empregados são o forno rotativo, forno de asfalto, leito fluidizado circulante e incinerador de infravermelho. A utilização da incineração sobre o local torna-se vantajosa em relação à incineração fora do local, quando a quantidade de resíduos supera algumas centenas de metros cúbicos. Para que a incineração no local seja competitiva com a disposição fora do local, é geralmente necessário que o volume de resíduos supere alguns milhares de metros cúbicos. Também a quantidade de resíduos é um fator importante na escolha uma unidade "móvel" ou "transportável" de incineração (McCORMICK e DUKE, 1989).

Unidades móveis de incineração podem ser consideradas as estações com um ou dois containers, que processam menos de 2 toneladas/hora, e necessitam menos de uma semana para serem instaladas. São utilizadas normalmente para pequenos volumes de contaminação. Unidades transportáveis podem ser consideradas as estações que necessitam até 20 containers e 4 a 8 semanas para instalação. São capazes de incinerar 5 a 20 toneladas por hora a um custo unitário de operação e manutenção menor do que estações móveis, e são normalmente mais econômicos para remediação envolvendo volumes de 2500 a 4000 m<sup>3</sup> (McCORMICK e DUKE, 1989).

Além do volume a ser incinerado, outros fatores são importantes no custo de um incinerador, como por exemplo, forma física do resíduo, concentração dos compostos orgânicos (PCBs, dioxinas, etc.), calor de combustão, umidade, concentração de compostos halogenados, sulfatados e fosforados, e a presença de metais. Ainda a viabilidade e custos da incineração sobre o sítio serão influenciadas pela infraestrutura para transporte e instalação, como por exemplo condição das estradas e vias de acesso, capacidade das pontes e disponibilidade de espaço para instalação, assim como fonte de energia e água necessários para o processo e consumo humano (McCORMICK e DUKE, 1989).

### 3.1.1 - Incinerador de Leito Fluidizado

Utilizado para incinerar sólidos, lodos e líquidos contendo compostos halogenados, PCBs, fenóis e outros orgânicos. Consiste de uma câmara contendo um material inerte (p. ex. areia), onde o ar introduzido em sentido ascensional provoca a fluidização desse meio. No caso de solos contaminados, o próprio solo pode ser usado como material de enchimento. Outros materiais como areia, alumina, carbonato de sódio e óxido de ferro também são utilizados como material inerte. O sistema funciona com recirculação de calor e injeção de combustível. Ao contrário dos fornos rotativos, ocorre uma boa mistura e alta eficiência térmica, o que possibilita a operação a temperaturas mais baixas (EPA, 1988).

Fazem parte do incinerador de leito fluidizado o sistema de alimentação, que pode ser pneumático, por bombeamento ou tremonha, e o tratamento de gases, por exemplo através de ciclone e lavador de gás.

Um tipo de incinerador de leito fluidizado testado com sucesso em escala real nos Estados Unidos é o chamado leito fluidizado circulante. Nesse sistema, os materiais particulados coletados no ciclone são retornados ao leito fluidizado, junto com o resíduo a ser incinerado. Através dessa configuração, consegue-se uma temperatura mais uniforme no leito, tempos de detenção maiores dos sólidos e alta turbulência. Essa maior turbulência permite que o sistema seja operado a temperaturas mais baixas (por exemplo 800°C), e diminui a emissão de monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>).

Segundo JOHNSON e COSMOS (1989), o sistema de leito fluidizado circulante não necessita de lavadores de gás para neutralização, pois carbonato de cálcio ou hidróxido de cálcio podem ser incorporados ao leito para tratamento dos gases in Situ.

Os particulados podem ser controlados por filtro manga.

Entre os tipos de resíduos que não se recomenda incinerar por esse processo estão os que contém grandes concentrações de metais pesados, materiais inertes e sais inorgânicos, além de resíduos cuja temperatura de combustão seja igual ou superior à temperatura de fusão do leito (JOHNSON e COSMOS, 1989).

### 3.1.1 - Incinerador de forno rotativo

O forno rotativo com câmara de pós combustão é aplicado para a incineração de resíduos perigosos na forma sólida, líquida, pastosa ou gasosa, e por isso considerado um incinerador universal. Apresenta baixa eficiência térmica devido ao tipo de mistura ar/sólido. É constituído de um forno rotativo cilíndrico levemente inclinado onde são lançados os resíduos. A rotação do cilindro promove a mistura do resíduo com o ar, assim como renova as superfícies de incineração. O tempo de detenção dos resíduos pode variar de alguns segundos (gases) a algumas horas (sólidos), e varia com a velocidade de rotação do forno e a taxa de aplicação de ar, fatores que irão afetar também a mistura ar/sólido.

Além do cilindro rotativo, o forno rotativo é composto de um sistema de alimentação, como por exemplo injetor, queimador, elevador ou tremonha, combustível para partida, parada e manutenção da temperatura, pós-queimador e sistema de tratamento de gás.

Dependendo das condições do local e da disponibilidade de resíduos, pode-se utilizar resíduos líquidos na câmara de pós combustão, tornando o processo mais econômico.

A temperatura do cilindro rotativo pode variar, para cada configuração, de 800 a 1300°C. Na câmara de pós combustão deve-se

garantir uma temperatura mínima (normalmente de 1200°C) por um tempo de detenção mínimo do gás (normalmente 2 segundos).

As fontes de emissão de um forno rotativo incluem gás após o tratamento, água de lavagem do gás (ou concentrado de sais desta), escórias e materiais particulados (de filtro manga ou precipitador eletrostático, por exemplo).

Para volumes de solo contaminado maiores do que 10000 toneladas, com umidade de 20%, os fabricantes de um forno rotativo convencional afirmam que o custo da incineração é da ordem de US\$250/tonelada (JOHNSON e COSMOS, 1989).

### 3.1.1 - Pirólise

A pirólise envolve a destruição da matéria orgânica na ausência do oxigênio a altas temperaturas a fim de reduzir os compostos orgânicos a gases e água. A ausência de oxigênio permite a separação de resíduos em uma fração orgânica (gás) e inorgânica (sais, metais, particulados) como char. As condições do processo variam de aquecimento puro (termólise) a condições nas quais uma quantidade levemente inferior à quantidade teórica para combustão (estequiométrica) é fornecida. Os gases são o principal produto gerado pela reação pirolítica, embora também possa ser gerada cinza (EPA, 1988).

A pirólise tem sido empregada com sucesso na incineração de resíduos domésticos e industriais (inclusive perigosos). LIMA descreve vários sistemas de pirólise, inclusive desenvolvidos no Brasil. Segundo o órgão de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (EPA, 1988), a tecnologia da pirólise é comercialmente disponível e usada para resíduos sólidos. Sua aplicação em sítios contaminados, porém, ainda não foi demonstrada comercialmente.

### 3.1.1 - Vitrificação

O processo de vitrificação consiste da incineração via pirólise, através de forno elétrico, de plasma ou convencional, com a formação de uma escória vitrificada, que reduz a lixiviação de compostos, tais como metais pesados (EPA, 1988).

Na câmara de reação os resíduos orgânicos são reduzidos a gás (CO, H<sub>2</sub>). Os resíduos inorgânicos ficam presos à matriz vítrea, que se forma devido à alta temperatura no interior da câmara (1650°C ± 40°C). O gás produzido é tratado por métodos convencionais. Além do gás, o processo tem como fonte de emissão o resíduo vitrificado, os metais fundidos, e a água de lavagem do gás.

## 3.2 - Técnicas de Extração

### 3.2.1 - Lavagem do solo

A lavagem do solo, com ou sem adição de produtos químicos à água, pode ser aplicada in Situ, sobre o sítio ou fora do sítio contaminado. Através de um meio líquido, o contaminante é mobilizado e coletado para tratamento ou disposição.

Os meios líquidos de extração incluem água, soluções ácidas, para metais e compostos orgânicos básicos (aminas, éteres, anilinas), soluções alcalinas, para metais (zinco, estanho, chumbo) e alguns fenóis, além de agentes complexantes e surfactantes. Existem vários métodos de tratamento desses líquidos, que incluem recirculação no solo (tratamento biológico), oxidação, redução e precipitação.

Os fatores que afetam a lavagem do solo estão relacionados à interação do líquido com o solo e ao comportamento dos compostos

em relação ao líquido. O coeficiente de sorção do solo e a porosidade são fatores importantes. Deve-se também considerar a possibilidade de introdução de novos contaminantes no solo e da alteração deste devido ao tratamento (EPA, 1990).

### 3.2.2 - Extração de vapores do solo

A extração de vapores do solo através de vácuo é o método de remediação *in Situ* mais utilizado (MURDOCH et al, 1988, apud EPA, 1990). Os compostos voláteis de origem antropogênica presentes no solo tem geralmente baixa solubilidade na água, e estão distribuídos nas três fases do solo (sólida, líquida e gasosa). Através de um poço, onde se provoca vácuo, ocorre a extração de vapores do solo. Como o sistema tende a uma situação de equilíbrio, há uma transferência das fases sólida e líquida para a fase gasosa. O sistema depende, portanto, da vazão de ar nos poros do solo, caracterizada pelas propriedades do solo e pelo gradiente de pressão, assim como das características de distribuição dos compostos nas fases do solo.

O método de extração de vapores do solo utilizando-se vapor d'água altera as características de distribuição dos compostos do solo, aumentando a concentração destes na fase gasosa. Esse método pressupõe a construção de um poço de injeção de vapor, além de uma fonte de produção deste.

Os vapores orgânicos devem ser retirados e tratados ou não, dependendo das exigências locais. Entre os processos de tratamento do gás do solo incluem-se o carvão ativado, oxidação catalítica e incineração.

A extração de vapores do solo não causa efeitos adversos no local, a não ser uma alteração da atividade microbiana no solo, mais acentuada em processos que utilizam vapor. Os processos são

limitados para solos mais homogêneos e permeáveis (EPA, 1990)

### 3.2.3 - Dessorção de compostos voláteis da água

Esses processos são limitados a compostos voláteis e semi-voláteis. Através de processos como aeração superficial, ar difuso, e torre recheada, os compostos voláteis são transferidos da fase líquida para a fase gasosa. A otimização de sistemas de dessorção é feita através do aumento da área de transferência de massa e gradiente de concentração entre as fases.

Os métodos de dessorção foram desenvolvidos basicamente como uma alternativa mais econômica para o carvão ativado, tradicionalmente aplicado no tratamento de águas contendo compostos orgânicos recalcitrantes. O método de dessorção mais utilizado é a torre recheada. Através desse processo, a água contaminada escoar em sentido descendente em uma torre contendo recheios, cuja função é aumentar a área de transferência de massa e permitir o fluxo em contra-corrente de vapor ou ar. O ar ou vapor contendo compostos voláteis pode ser tratado, por exemplo, através de oxidação catalítica, carvão ativado ou incineração.

O parâmetro mais importante na determinação da viabilidade e eficiência dos processos de dessorção é a constante de Henry (H). Apesar de se considerar que os compostos, cujas constantes de Henry são baixas ( $H < 0,003$ ), não são passíveis de tratamento por esse método, existem evidências de que o método também pode ser empregado de maneira satisfatória para compostos semi-voláteis.

Entre os problemas operacionais que podem ocorrer em torres recheadas incluem-se a incrustação de óxidos de ferro e manganês, assim como o crescimento biológico dentro da torre, causando diminuição na eficiência e até paralisação do sistema.

### 3.3 - Processos Químicos

#### 3.3.1 - Oxidação

Os processos de oxidação química in Situ são utilizados basicamente para compostos orgânicos. A oxidação in Situ de metais geralmente promove uma maior mobilização destes, o que pode não ser desejável. As aplicações da oxidação sobre o sítio incluem, além de compostos orgânicos, também os cianetos, conforme preconizam os processos convencionais de tratamento de efluentes de galvanoplastia.

As reações de oxidação podem ocorrer na zona vadosa e saturada, in Situ e sobre o sítio, através da adição de produtos oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e ozônio, ou através de reações catalizadas, utilizando-se os elementos oxidantes do próprio solo, como por exemplo ferro, alumínio e oxigênio adsorvido. Para que ocorra a oxidação dos contaminantes, o potencial redox do solo tem que ser maior do que o dos contaminantes. Além disso, quanto mais solúvel o composto, maior a oxidação em sistemas de argila catalizada (EPA, 1990).

A degradação por hidrólise de pesticidas organofosforados e de carbamato já foi testada em campo. As classes de compostos potencialmente tratáveis por hidrólise incluem ésteres, amidas, carbamatos, ésteres de ácidos fosfórico e fosfônico, e pesticidas (EPA, 1990).

Uma das desvantagens desse processo é a possibilidade de formação de compostos mais problemáticos do que os originais (EPA, 1990).

### 3.3.2 - Ozonização

O ozônio é um agente oxidante utilizado como fonte de oxigênio em processos biológicos e na oxidação de compostos recalcitrantes. O pH do meio é um dos principais fatores que determinam a taxa de oxidação. Em meios aquosos, diferencia-se o tipo de oxidação produzido pelo ozônio. Pode ocorrer oxidação direta através da molécula de ozônio, ou através de um radical de hidroxila. A molécula de ozônio é eletrofílica, ou seja, reage com moléculas ou parte de moléculas que tenham uma alta densidade elétrica, de preferência ligações duplas de carbono. Os radicais hidroxila, ao contrário, apresentam uma reatividade maior e uma seletividade menor. O pH é um dos parâmetros que irão determinar qual o tipo de reação predominante (RUHOLL e WORTMAN, 1990).

Uma vez que a matéria orgânica de origem não antropogênica irá competir com os contaminantes do solo, sua presença irá demandar uma quantidade maior de ozônio, encarecendo o processo (EPA, 1990).

Um estudo em escala piloto da ozonização de 29 compostos orgânicos, realizado pelo órgão de proteção ambiental americano (EPA), revelou que esse processo remove bem compostos aromáticos, alcenos e certos pesticidas, mas que os alcanos são pouco removidos (CLARK et al, 1988).

A utilização do ozônio na zona vadosa é uma técnica derivada da extração de vapor do solo (EVS). Aplicando-se a EVS, utiliza-se o ar como gás de arraste para o ozônio. Enquanto o processo de extração de vapor do solo se encarrega da remoção dos compostos mais voláteis (de menor peso molecular), através da ozonização oxida-se os compostos de maior peso molecular. Esse processo combinado foi testado com sucesso em escala piloto, e está em operação em escala real (WEZLING, 1990).

### 3.3.3 - Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um oxidante utilizado com sucesso no tratamento de efluentes líquidos recalcitrantes. Pode ser usado em solos e águas subterrâneas contaminadas, tanto para aumentar a concentração de oxigênio e melhorar a decomposição aeróbia, quanto para oxidar contaminantes.

Uma desvantagem da aplicação do peróxido de hidrogênio é o aumento da mobilidade dos contaminantes, seja devido à degradação da matéria orgânica do solo, ou devido à formação de compostos mais polares (EPA, 1990).

### 3.3.4 - Redução

Agentes redutores podem ser usados no caso de contaminação por compostos orgânicos e inorgânicos. Pó de metais catalisados e borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) tem sido usados como agentes redutores de compostos orgânicos tais como PCBs, hexacloropentadieno, clordano, p-Nitrofenol, Atrazinas, ácidos fenoxiacéticos clorados, di- e trinitrofenóis, tricloroetileno e clorobenzeno. Pó de ferro é mais usado por razões econômicas e por ser um elemento natural em solos (EPA, 1990).

A redução de cromo e selênio hexavalentes também é possível através da diminuição do pH com agentes acidificantes e utilização de agentes redutores. No caso de cromo trivalente, assim como para a maioria dos metais, o solo deve ter o pH aumentado, através de aplicação de calcáreo, para promover a imobilização. O selênio tetravalente é uma exceção entre os metais, pois uma vez que se apresenta na forma de ânion ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ), tem sua solubilidade aumentada com o aumento do pH (EPA, 1990).

### 3.3.5 - Descloração com glicolato

Glicolato de polietileno de potássio (KPEG) pode ser usado na descloração de solos e líquidos contendo dioxina, PCBs, clorobenzeno, convertendo-os em compostos de menor toxicidade e maior solubilidade. O processo pode ser empregado sobre o sítio, em um reator aquecido, ou in Situ, com aquecimento do solo através de ondas de rádio. O método in Situ é mais apropriado para solos não muito contaminados e com uma grande extensão de contaminação, quando os custos de escavação são elevados. Através do emprego de reator é possível a reutilização dos reagentes (EPA, 1990).

## 3.4 - Estabilização / Solidificação

### 3.4.1 - Processos Convencionais

A solidificação / estabilização foi inicialmente empregada em resíduos com baixos níveis de radioatividade, e tem sido empregado no tratamento de resíduos perigosos. Existem diversas publicações a este respeito, além de estações operando em escala real.

Os processos de solidificação / estabilização a base de cinza volante pozolânica - hidróxido de cálcio utilizam uma sílica não cristalina na cinza volante e o cálcio para produzir a cimentação. A imobilização do resíduo é produzida por microencapsulamento na matriz de concreto pozolânico.

O microencapsulamento com termoplásticos é obtido a partir da mistura do resíduo com asfalto derretido, ou uma outra matriz. As fases líquidas e voláteis são separadas do resíduo.

Sistemas cimento portland - pozolana utilizam, por exemplo, cinza volante misturada ao cimento portland, produzindo uma mistura sólida resíduo/concreto.

A sorção compreende a adição de um sólido (sorvente) a um resíduo líquido. O objetivo principal desse método é eliminar líquidos livres. Exemplos típicos de sorventes não reativos são o carvão ativado, argilas, zeólites, silicato de sódio anidro, e várias formas de gesso.

A aplicação desse sistema in Situ em solos contaminados levou ao desenvolvimento de técnicas de mistura. Pode-se injetar o agente solidificante/estabilizante no solo, na forma líquida ou pastosa, ou aplicá-lo superficialmente, caso o local seja apropriado (EPA, 1990).

#### 3.4.2 - Polimerização

Um polímero consiste de uma repetição de uma molécula pequena, formando uma molécula maior. O polímero apresenta normalmente menor mobilidade e propriedades diferentes da molécula formadora deste.

As técnicas de polimerização são mais utilizadas em vazamentos de tanques e tubulações, sendo limitadas no caso de aterros não controlados de resíduos. Presta-se mais a compostos orgânicos, preferivelmente com mais de uma ligação dupla. A aplicação pressupõe normalmente a presença de um agente ativador, um catalizador e um umidificante (EPA, 1990).

#### 3.4.3 - Vitrificação in Situ

A vitrificação in Situ é um processo que transforma o solo contaminado em uma massa vitrificada, quimicamente inerte. Consiste da inserção de eletrodos em um solo com níveis de silicato relativamente altos, por onde passa uma corrente elétrica, produzindo calor (temperatura acima de 3600°C).

Uma vez que o solo seco é resistivo, utiliza-se inicialmente uma camada de grafite e vidro entre os eletrodos, promovendo através da passagem de corrente e do efeito resistivo, o aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura, funde-se o solo, ocorrendo pirólise dos compostos orgânicos, que com os metais vaporizados, são coletados e tratados. O solo fundido, normalmente a uma temperatura de 1400 a 1600°C, é condutivo. Uma vez que se iniciou a passagem de corrente entre o solo, a massa fundida cresce para baixo da superfície e para fora dos eletrodos, até que se encerre a aplicação de energia (TIMMONS et al 1990). Depois de resfriado, o solo vitrificado tem quase a mesma estabilidade química do granito, e uma redução no volume de 20 a 40%, dependendo do tipo de resíduo. Desse modo, a superfície da massa fundida no final da operação fica em um nível menor do que originalmente.

O processo de vitrificação in Situ destrói a matéria orgânica via pirólise. Portanto, o sistema inclui um coletor de gás da superfície, ligado a um sistema de tratamento. Segundo TIMMONS et al (1990), a destruição normalmente chega a 99,995% após a vitrificação, e 99,99999% após o tratamento de gás. Em um teste realizado, foi demonstrada a destruição simultânea de aldrin e dieldrin, remoção de mercúrio e imobilização de arsênio.

O processo de vitrificação gasta muita energia, principalmente em solos mais úmidos. Pode também ocorrer migração dos contaminantes para fora dos limites do tratamento (EPA, 1990).

### 3.5 - Contenção

#### 3.5.1 - Cobertura superficial

A cobertura superficial é um método de contenção dos

contaminantes no sítio, através da interrupção, diminuição ou controle da infiltração da água, e conseqüentemente um método de imobilização. Normalmente é utilizado em conjunto com outros processos de remediação, como por exemplo bio-remediação, extração de vapores do solo, estabilização/solidificação e tratamentos químicos.

Existem vários tipos de cobertura, como por exemplo de asfalto, concreto, membrana sintética, argila e mistura entre estas. O tipo de cobertura a ser empregado dependerá das características do local, dos contaminantes e dos objetivos a serem atingidos.

De modo geral, a cobertura em multicamadas é o tipo mais empregado, visto que a aplicação de sistemas de cobertura é mais comum em aterros não controlados e depósitos clandestinos. Nesse casos, existem vários tipos de solicitação impostas ao sistema, como por exemplo recalque, infiltração de água e produção de gases. O sistema de multicamadas pode ser dimensionado em função dessas solicitações.

Os sistemas de cobertura em multicamadas não são padronizados, sendo porém normalmente compostos de um dreno de gás, uma camada de impermeabilização, composta de argila e/ou membrana sintética, dreno de água, camada de solo e vegetação. Também pode-se empregar um dreno específico para o caso de haver chorume aflorante em taludes.

### 3.5.2 - Barreiras verticais

As barreiras verticais para impermeabilização de sub-solos já são utilizadas a quase dois séculos. Como método de contenção de contaminantes, tem-se empregado na maioria dos casos cortinas diafragma.

As barreiras verticais podem ser empregadas em todo o perímetro do sítio contaminado, a jusante ou a montante. Geralmente essa técnica é acompanhada de outros processos de remediação, como por exemplo rebaixamento do nível d'água no interior do sítio, com tratamento dessa água, além de cobertura superficial.

Cortinas diafragma consistem basicamente da escavação do subsolo e preenchimento com material impermeabilizante. Um material impermeabilizante típico é formado a partir de bentonita, cimento e água. Podem ser usados também aditivos para melhorar as características de trabalhabilidade, de resistência e de impermeabilidade da massa.

Cortinas construídas por injeção também podem ser empregadas na construção de barreiras verticais. Esse método é empregado no Brasil em obras de túneis e metrô. Consiste da injeção de uma massa fluida, geralmente a base de silicato, nos poros do solo. Normalmente utiliza-se dois líquidos que, ao entrarem em contato, formam um gel. Um dos problemas de cortinas construídas por injeção, que em menor grau também existe nas cortinas diafragma, é a garantia de sobreposição entre as aplicações.

### 3.6 - Processos Biológicos

Os processos biológicos de remediação tem como objetivo a decomposição de moléculas orgânicas em moléculas mais simples, como por exemplo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , sais inorgânicos e água. Os microorganismos (bactérias, fungos, actinomicetos, etc.) utilizam os compostos orgânicos como fonte de substrato, em um meio aerado ou não, in situ, ou escavando-se o local e tratando-se o solo sobre o sítio. Os principais parâmetros de controle incluem pH, temperatura, umidade, concentração de oxigênio e nutrientes.

O processo in Situ pode utilizar os microorganismos do próprio local ou adaptados para um substrato específico. A utilização de bactérias naturais do local parece ser mais apropriada no caso de haver dificuldade de mobilização dos microorganismos, como por exemplo no caso de um estrato de baixa permeabilidade separando as bactérias da contaminação. Acredita-se que as bactérias naturais do local de baixa permeabilidade estejam adaptadas para se infiltrar nos interstícios do solo mais rapidamente do que outras bactérias (DWORKIN e CAWLEY, 1988).

Os processos aeróbios de remediação in Situ envolvem geralmente a adição de nutrientes e oxigênio. Essa adição cria geralmente uma zona de alta atividade, com elevada concentração de bactérias, nutrientes e oxigênio no local de aplicação. O transporte de oxigênio a partir dessa zona localizada pode ser restrito. Uma solução seria aumentar o número de locais de aplicação e alimentação de oxigênio (DWORKIN e CAWLEY, 1988).

O controle da concentração de oxigênio visa aumentar a degradação aeróbia. A decomposição aeróbia é geralmente mais rápida, e o metabolismo é energeticamente mais eficiente. Embora a decomposição de alguns compostos orgânicos xenobióticos pareçam necessitar de um metabolismo anaeróbio, a maioria dos organismos do solo, que parecem ser ativos na decomposição de pesticidas e outros xenobióticos, são aeróbios (ALEXANDER, 1977; PAL et al, 1980; BAKER E MAYFIELD, 1980; BRUNNER E FOCHT, 1983; SIMS E OVERCASH, 1981; citados em EPA, 1990).

Através da adição de ar, oxigênio, peróxido de hidrogênio ou ozônio, seja por infiltração direta de gás ou dissolvidos na água, pode-se manter as condições de aerobiose. Uma técnica ainda em estudo em escala real, consiste da aplicação do processo de extração de vapor do solo conjuntamente com processos aeróbios. Em

Hill AFB, Utah (EUA), um estudo em escala real indicou que a degradação aeróbia foi responsável por 25% do tratamento do sítio, feito em conjunto com extração de vapor do solo (EPA, 1990).

O controle da concentração de oxigênio deve ser também considerado na degradação anaeróbia. Existe uma evidência cada vez maior de que alguns compostos xenobióticos halogenados podem ser desalogenados ou completamente destruídos em condições anaeróbias (SUFLITA et al, 1982; SUFLITA e TIEDJE, 1983; HOROWITZ et al, 1983; SUFLITA et al, 1983; KOBAYASHI e RITTMAN, 1982; PFAENDER e ALEXANDER, 1972; citados em EPA, 1990). Aparentemente o potencial redox do solo deve estar abaixo de 0,35V para que ocorra uma descloração significativa por redução, mas as necessidades exatas dependem dos compostos a serem reduzidos (KOBAYASHI e RITTMAN, 1982; citados em EPA, 1990).

Segundo LEE et al (1987), entre os compostos resistentes à degradação aeróbia, e que podem ser degradados em condições anaeróbias, estão o clorofórmio, dibromodiclorometano, dibromoclorometano, bromofórmio e 1,1,1-tricloroetano. Se o potencial redox puder ser controlado para que se possa alcançar as condições específicas de degradação, a desalogenação pode ser promovida, e organismos ou sistemas de enzimas podem ser selecionados.

Outra técnica possível de ser empregada consiste na degradação aeróbia de compostos reduzidos anaeróbiamente. Existem evidências de que o período e alternância dos tratamentos deve ser relativamente longo.

## 4. Extração de Vapores do Solo (EVS)

### 4.1 - Descrição do Processo

A extração de vapores do solo (EVS) é um processo de remediação de zonas vadosas contaminadas por compostos voláteis, como os compostos da gasolina e vários orgâno-halogenados, bem como gases (de aterro, por exemplo). Consiste tipicamente de um poço submetido a uma pressão negativa, criando um gradiente de pressões responsável pelo deslocamento dos gases e vapores do solo em direção ao poço (figura 4.1). Outra configuração consiste da construção de outro poço nas imediações do poço de extração, sujeito a pressão atmosférica (poço neutro) ou a uma pressão positiva (poço de injeção). Desse modo aumenta-se o gradiente de pressões e com isso o fluxo de ar.

Os gases extraídos da zona vadosa geralmente necessitam de tratamento, principalmente quando muito concentrados. Normalmente utiliza-se carvão ativado para concentrar os compostos orgânicos. Uma vez que a capacidade de adsorção do carvão ativado é maior em sistemas menos úmidos, é comum empregar-se um separador de gotas antes da bomba ou do filtro de carvão ativado. Segundo HEIDRICH (1989), a experiência tem mostrado que um filtro com 100 kg de carvão ativado pode adsorver aproximadamente 25 kg de compostos halogenados. O mesmo autor também cita que para quantidades de orgâno-halogenados inferiores a 1000 kg é recomendável incinerar-se o carvão ativado. A partir de 1000 kg de compostos adsorvidos é economicamente viável o reaproveitamento destes. Os valores apresentados por HEIDRICH (1989) devem ser tomados apenas como exemplo de ordem de grandeza. Uma vez que a incineração de resíduos perigosos realizada por terceiros no Brasil é muito mais cara do que na Alemanha, onde esses valores são aplicáveis, a dessorção dos compostos pode ser compensadora para menores quantidades adsorvidas. Outros métodos de tratamento dos gases

possíveis de serem utilizados são, por exemplo, resinas, condensadores e oxidação por via úmida. Gases explosivos devem receber atenção especial.

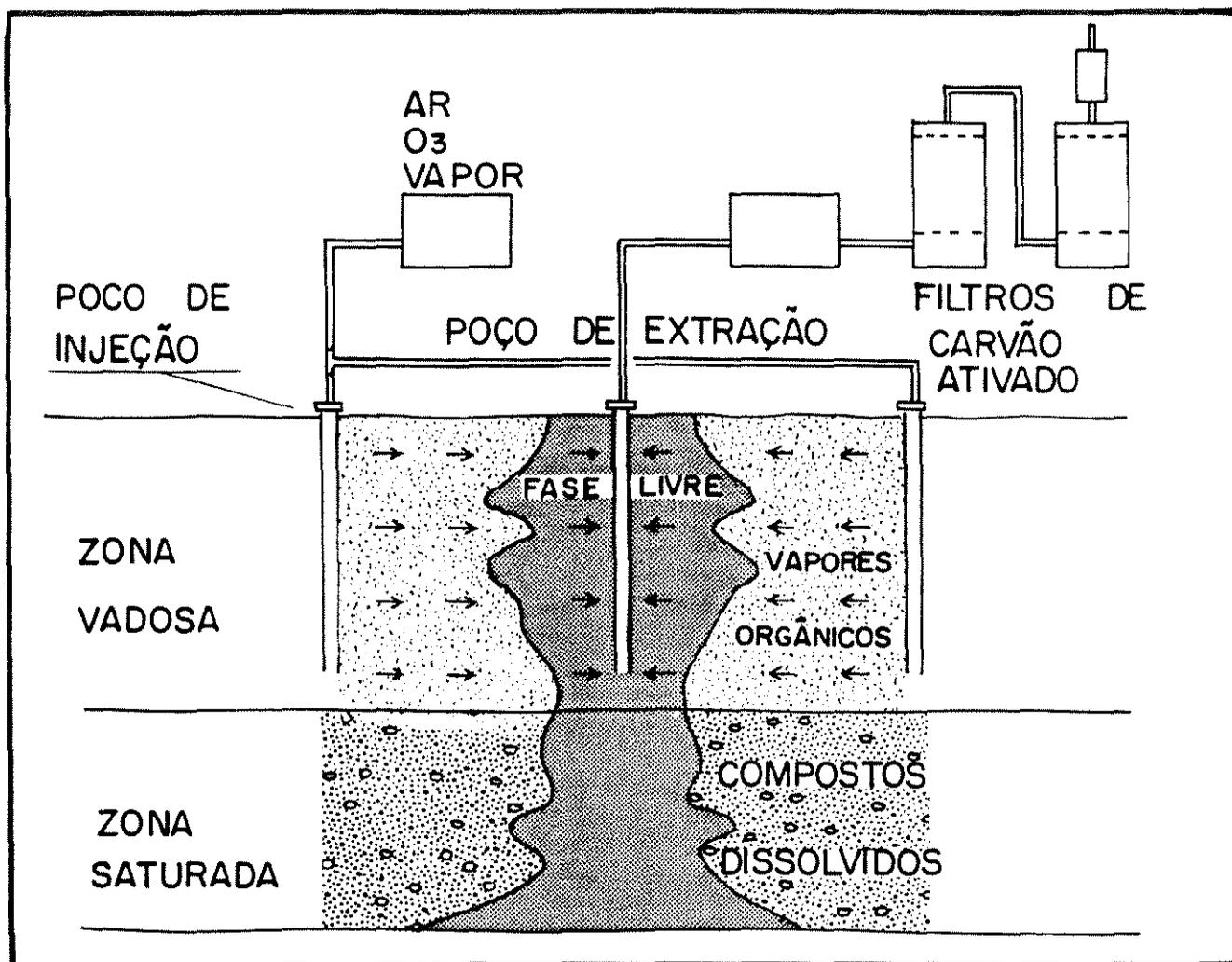


Figura 4.1: esquema de um sistema de extração de vapores do solo.

A pressão negativa no interior do poço pode ser obtida

através de ventilador radial de alta pressão, bomba centrífuga ou bomba de vácuo. O tipo de bomba a ser empregado dependerá da pressão e vazão de projeto. Os ventiladores radiais são muito susceptíveis à alteração da transmissividade do solo. Por um lado, a vazão de extração pode diminuir muito devido a uma pequena variação da transmissividade, e por outro lado, coberturas muito permeáveis podem aumentar muito o consumo de energia, levando o sistema ao colapso. Bombas centrífugas permitem um vácuo maior (de até -0,25 atm). Sistemas típicos compreendem vazões que variam de 30 a 150 l/s. Dependendo do tipo de bomba, deve-se instalar uma válvula para limitar o vácuo, principalmente quando se deseja obter vazões baixas. Bombas de vácuo permitem pressões de até -0,98 atm, o que ultrapassa a faixa de aplicação da EVS. Em geral, após um curto período de aplicação em solos pouco condutivos, ocorre uma secagem e conseqüente aumento da vazão. Para consumo de energia aceitáveis, as vazões de operação são normalmente inferiores a 30 l/s (BRUCKNER, 1989).

Os poços de extração são construídos em função da permeabilidade do local, mudanças de permeabilidade, umidade, distância do lençol d'água e vazão de extração. Para vazões de até aproximadamente 55 l/s, pode-se construir poços de 3" a 5" de diâmetro com filtro de 2". Vazões de 55 a 550 l/s exigem diâmetros maiores ou maior número de poços. Dependendo do tipo de solo e da vazão de extração, pode-se utilizar um poço sem revestimento, tomando-se o cuidado de garantir a impermeabilização na parte superior (BRUCKNER, 1989).

Segundo BRUCKNER (1989), não se conhece nenhum tipo de solo que impossibilite a utilização da EVS. O baixo coeficiente de permeabilidade de certos solos pode alterar-se durante o tratamento, devido à secagem deste. Solos estratificados podem constituir-se num sério problema para a eficiência do processo, visto que os gases tem um fluxo advectivo preferencial nas camadas

de maior permeabilidade. JONHSON et al (1990) estudaram a eficiência teórica do processo considerando o fluxo difusional a partir de uma camada de baixa permeabilidade, ou uma superfície de compostos (por exemplo, gasolina sobre o lençol freático), considerando a fase vapor como limitante do processo de transferência de massa. Nestes casos, os autores demonstraram que a eficiência é baixa, e outros métodos, combinados ou não, podem ser mais eficientes. Solos com maior permeabilidade são os mais adequados para a aplicação da EVS, por permitirem um fluxo maior e mais uniforme. Solos menos permeáveis promovem fluxos preferenciais, que resultam em uma remoção relativamente rápida dos compostos nessas zonas, e um fluxo bem mais lento em zonas de menor permeabilidade.

Normalmente aplica-se a EVS conjuntamente com outros processos. Uma configuração típica consiste da aplicação da EVS para a remoção dos compostos voláteis da zona vadosa e de torres recheadas para a remoção de compostos voláteis da água subterrânea. Uma vez que ocorre fluxo entre essas zonas, a remediação inclui os dois tratamentos. Outra técnica frequentemente empregada é a cobertura superficial, que tem como objetivo a diminuição ou impedimento da volatilização dos compostos, bem como a infiltração de água.

O processo da EVS tem sido aplicado na remoção de compostos voláteis. Contudo, a circulação de ar deve provocar um aumento da biodegradação desse compostos. Um dos usos mais promissores dessa tecnologia consiste da manipulação das concentrações de oxigênio para maximizar a biodegradação in Situ. Através dessa técnica, é possível circular o ar em profundidades maiores do que por outros métodos (DIGIULIO et al, 1990). A degradação química também pode ser promovida através da injeção de ozônio, por exemplo. A utilização da EVS com a ozonização apresenta a vantagem deste último processo degradar os compostos menos voláteis (WEBLING,

1990).

A aplicação da EVS isoladamente apresenta tipicamente uma primeira fase, quando as maiores remoções são obtidas, e uma segunda fase, quando outros fenômenos como difusão, força de van der Waals e tensão superficial tem a mesma grandeza da volatilização, tornando o processo menos eficiente (BRUCKNER, 1989). As figuras 4.2 e 4.3 apresentam curvas típicas da vazão mássica no poço de extração. Normalmente não se deve utilizar uma curva desse tipo para a determinação do grau de contaminação remanescente. Conforme mostra a figura 4.4, a vazão mássica antes da injeção de ar indicava que a concentração de vapores no solo deveria ser pequena. Após a injeção de ar (aproximadamente 100 dias), porém, houve um grande aumento na vazão mássica. Isto indica que o processo não estava mais sendo limitado por fenômenos de partição (ar-água, solo-água), mas por fenômenos de transferência (difusão, p.ex.).

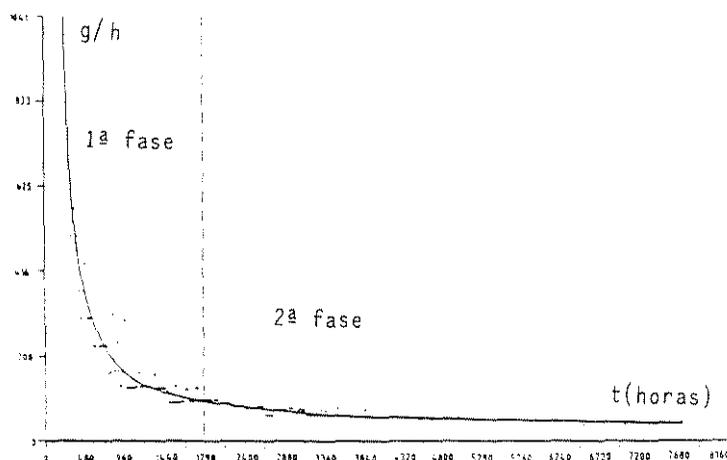


Figura 4.2: Exemplo de uma curva de vazão mássica típica em um sistema de EVS (BRUCKNER, 1989).

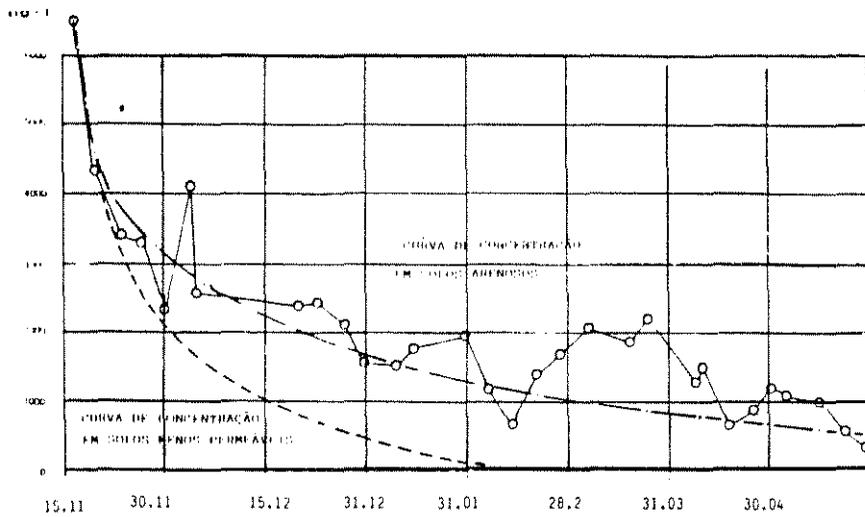


Figura 4.3: Curva de variação da vazão mássica em um sítio contaminado em Nurembergue, Alemanha (HEIDRICH, 1989).

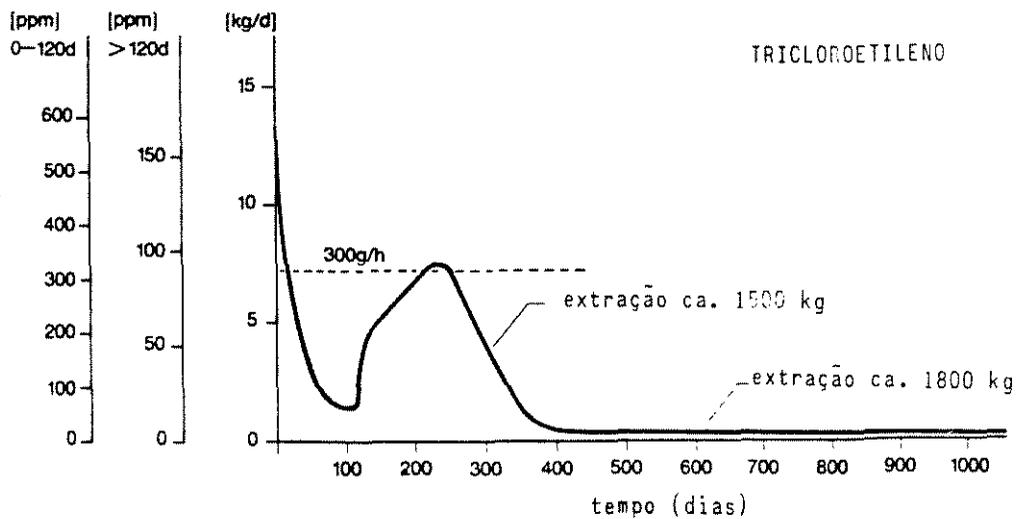


Figura 4.4: Curva de variação da vazão mássica em um sítio contaminado em Berlin, Alemanha (HARREß, 1989).

## 4.2 - Escoamento de Gases e Vapores no solo

### 4.2.1 - Fundamentos

De acordo com a lei de Poiseville, a vazão de um fluido em um tubo é proporcional ao gradiente de pressão e à quarta potência do raio do tubo, o que pode ser expresso por:

$$Q = - \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \mu} \nabla P \quad (1)$$

onde:

$\nabla P$  = gradiente de pressão.

$\mu$  = viscosidade do gás

$r$  = raio do tubo

Em termos de velocidade média ( $q$ ), tem-se:

$$q = \frac{Q}{A} = - \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \mu} \frac{1}{\pi \cdot r^2} \nabla P \quad (2)$$

$$q = - \frac{r^2}{8 \cdot \mu} \nabla P \quad (3)$$

O fluxo molar ( $F$ ) corresponde a essa velocidade média será:

$$F = q \cdot \frac{n}{V_G} \quad (4)$$

onde

$n$  = número de moles do gás

$V_G$  = volume do gás

Considerando que o fluido seja um gás ideal, pode-se chegar à seguinte equação:

$$F = - \frac{r^2 \cdot P}{8 \cdot \mu \cdot R \cdot T} \nabla P \quad (5)$$

onde:

F	= fluxo molar	[mol L <sup>-2</sup> T <sup>-1</sup> ]
r	= raio do poro	[ L ]
P	= pressão	[ M L <sup>-1</sup> T <sup>-2</sup> ]
R	= constante dos gases	[L <sup>2</sup> K <sup>-1</sup> T <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
T	= temperatura	[ K ]

Essa equação representa a lei de Darcy em termos de fluxo molar em meios porosos semi-finitos, considerando-se que a velocidade junto às paredes dos poros seja nula. Segundo DULLIEN (1979), no caso de fluxo de gases, essa velocidade pode ser considerada diferente de zero, sendo que nesses casos a lei de Darcy subestima o fluxo. À essa velocidade diferente de zero nas paredes dos poros chamar-se-á velocidade de deslizamento. DULLIEN (1979) desenvolveu um termo na lei de Darcy, que considera essa velocidade de deslizamento, obtendo a seguinte equação:

$$F = - \left( \frac{r^2 \cdot P}{8 \cdot \mu} + \frac{4 \cdot r \cdot R \cdot T}{3 \cdot M_w \cdot v_m} \right) \frac{1}{R \cdot T} \nabla P \quad (6)$$

onde  $M_w$  é o peso molar e  $v_m$  é o volume molar.

Como se pode observar, o "fluxo darcyniano" é proporcional ao quadrado do raio do poro, enquanto que o fluxo de deslizamento é diretamente proporcional a esse raio. Portanto, quanto menor for o raio, maior será a influência do fluxo de deslizamento sobre o fluxo total.

A influência do fluxo de deslizamento, dentro da faixa de aplicação dos casos de extração de vapor do solo, é muito pequena (MASSMANN, 1989 ; ALZAYDI et al, 1978). A figura 4.4 mostra a relação entre os fluxos "darcyniano" e "de deslizamento" para

valores típicos de um sistema de extração de vapores. Segundo MASSMANN (1989), argilas e siltes tem raios de poro maiores do que  $10^{-3}$  mm e areias e pedregulhos tem raios de poro da ordem de  $10^{-1}$ mm.

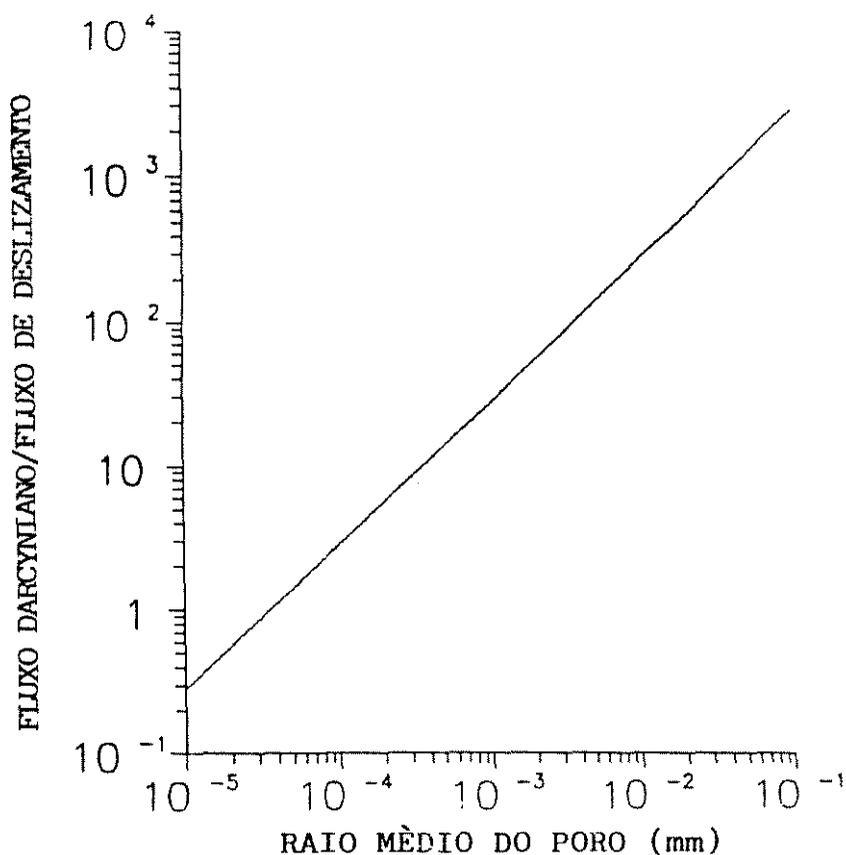


Figura 4.4: variação da relação fluxo darcyniano / fluxo de deslizamento em função do raio médio do poro (MASSMANN, 1989).

Portanto, pode-se descrever o fluxo de gases em meios porosos, de maneira aproximada, através da lei de Darcy. Pode-se

também esperar que o fluxo ocorra preferencialmente em macroporos, onde a influência do "fluxo deslizamento" é menor. A equação de Darcy é dada por:

$$q = - \frac{k \cdot \rho}{\mu} \nabla \phi \quad (7)$$

onde:

$$q = \text{fluxo volumétrico} \quad [L \cdot T^{-1}]$$

$$k = \text{permeabilidade intrínseca do solo} \quad [L^2]$$

$$\rho = \text{densidade do fluido} \quad [M \cdot L^{-3}]$$

$$\phi = \text{potencial do fluido} \quad [L^2 \cdot T^{-2}]$$

A condutividade do fluido (K) pode ser expressa como o produto da permeabilidade (k), cujo valor depende apenas das propriedades do solo, pelo fator f, que representa as características do fluido, através das seguintes equações:

$$f = \frac{\rho \cdot g}{\mu} \quad (8)$$

$$K = k \frac{\rho \cdot g}{\mu} \quad (9)$$

O potencial do fluido ( $\phi$ ) representa a relação entre energia mecânica por unidade de massa, obtido a partir do teorema de Bernoulli, através da seguinte equação:

$$\phi = \int \frac{dP}{\rho} + g \cdot Z' + \frac{v^2}{2} \quad (10)$$

Esse potencial pode ser expresso através da carga hidráulica (H), definida como a razão entre a energia mecânica e o peso, ou, seja:

$$H = \frac{\phi}{g} = \int_{P_0}^P \frac{dP}{\gamma} + Z' + \frac{v^2}{2 \cdot g} \quad (11)$$

onde:

$\gamma$  = peso específico do fluido [ $M.L^{-2}.T^{-2}$ ]

$Z'$  = cota [L]

$v$  = velocidade [ $L.T^{-1}$ ]

Uma vez que estamos considerando o fluxo em regime laminar, podemos desconsiderar o terceiro termo do lado direito da equação 10. Segundo HILLEL (1980), o fluxo de um líquido em meios porosos é considerado, com segurança, como linearmente dependente do gradiente hidráulico, quando o número de Reynolds for menor do que um. O número de Reynolds ( $N_{Re}$ ) é dado por:

$$N_R = \frac{d_e \cdot \rho}{\mu} q \quad (12)$$

onde:

$d_e$  = diâmetro efetivo do poro [L]

Desse modo, tem-se:

$$\phi = \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho} + g.Z' \quad (13)$$

Como será visto adiante, no caso de extração de vapores do solo a partir de um poço, a velocidade decresce com o aumento da distância ao poço, o que justifica tanto a desconsideração do termo  $v^2/2$  da equação 13, como a utilização da equação de Darcy.

O gradiente do potencial do fluido é dado por:

$$\nabla\phi = \frac{R.T}{Mw} \frac{\nabla P}{P} + g.\nabla Z' \quad (14)$$

De acordo com MASSMANN (1989), o segundo termo ao lado direito da equação 14 pode ser desconsiderado, por ser muito menor do que o primeiro termo em aplicações do sistema de extração de vapor. Isto pode ser facilmente entendido, primeiro porque o fluxo é normalmente horizontal nas camadas relativas ao poço, com excessão das extremidades, e segundo porque a variação de 1 metro corresponde a uma pressão de aproximadamente 1,3 mm de coluna d'água enquanto que os valores de  $P/P_0$  podem chegar a 2000 mm. Desse modo, tem-se:

$$\nabla\phi = \frac{R.T}{Mw} \frac{\nabla P}{P} = \frac{\nabla P}{\rho} \quad (15)$$

Substituindo-se na equação de Darcy (7), resulta em:

$$q = - \frac{k}{\mu} \nabla P \quad (16)$$

Comparando a equação 16 com a equação 1, obtém-se a seguinte relação:

$$k = \frac{r^2}{8} \quad (17)$$

Não se pode descrever um fluxo transiente apenas pela lei de Darcy. Utiliza-se neste caso a lei de conservação de massa, expressa pela equação da continuidade, que nos diz que em uma dada unidade de volume, a diferença entre o fluxo de entrada e de saída de um fluido é igual ao acúmulo desse fluido no elemento de volume. Em um fluxo uni-dimensional em meio poroso, a equação da continuidade pode ser expressa por:

$$\frac{\partial(\rho \cdot \eta_e)}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho \cdot q_x)}{\partial x} \quad (18)$$

onde:

$\eta_e$  = porosidade efetiva do solo, expressa por:

$$\eta_e = \eta_T \cdot A$$

$$\eta_T = \frac{V_v^v}{V_T} = \text{porosidade do solo [adim]}$$

$$A = \frac{V_v - V_A}{V_v} = 1 - S_A = \text{grau de aeração do solo [adim]}$$

$$S_A = \frac{V_A}{V_v} = \text{grau de saturação do solo [adim]}$$

$V_v$  = volume de vazios [ $L^3$ ]

$V_t$  = volume total [ $L^3$ ]

$V_A$  = volume de água [ $L^3$ ]

A equação 18 pode ser expressa na forma tridimensional como:

$$\frac{\partial(\rho \cdot \eta_e)}{\partial t} = - \nabla(\rho q) \quad (19)$$

Substituindo-se nessa equação a lei da Darcy (equação 7),  
tem-se:

$$\frac{\partial(\rho \cdot \eta_e)}{\partial t} = \nabla \left( \frac{\rho \cdot k}{\mu} \nabla P \right) \quad (20)$$

A correlação entre o termo  $(\rho \cdot \eta_e)$  e a pressão (P) pode ser feita através da introdução do conceito de coeficiente de armazenamento específico ( $S_s$ ). No caso de fluxo saturado de água subterrânea, o coeficiente de armazenamento específico ( $S_s$ ) é o volume de água ( $V_A$ ) que uma unidade de volume do aquífero ( $V_t$ ) perde devido à expansão da água ou compressão do aquífero, sob um

declínio unitário da carga média (H) (CLEARY, 1986). Aplicando esse conceito ao fluxo de gases, teremos o volume de gás em relação a uma unidade de volume do meio poroso é igual a  $(\eta_e)$ . Comparando-se as equações 16, 11 e 7, tem-se:

$$P = \rho \cdot \phi \quad (21)$$

$$\phi = g \cdot Z' \quad (22)$$

Portanto:

$$Z' = \frac{P}{\rho \cdot g} \quad (23)$$

$$S_s = \frac{\eta_e}{Z'} = \frac{\eta_e \cdot \rho \cdot g}{P} = \frac{\eta_e \cdot g \cdot M}{R \cdot T} \quad (24)$$

$$\eta_e \cdot \rho = \frac{\eta_e \cdot M_w \cdot P}{R \cdot T} \quad (25)$$

Derivando ambos os lados em relação ao tempo e considerando-se  $\partial \eta_e / \partial t = 0$

$$\frac{\eta_e \cdot M_w}{R \cdot T} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial (\eta_e \cdot \rho)}{\partial t} \quad (26)$$

Igualando essa equação à equação 20, tem-se:

$$\frac{\eta_e \cdot M_w}{R \cdot T} \frac{\partial P}{\partial t} = \nabla \left( \frac{\rho \cdot k}{\mu} \nabla P \right) = \nabla \left( \frac{P \cdot M_w}{R \cdot T} \frac{k}{\mu} \nabla P \right) = \frac{M_w \cdot k}{R \cdot T \cdot \mu} \nabla (P \nabla P)$$

$$\frac{\eta_e \cdot \mu}{k} \frac{\partial P}{\partial t} = \nabla (P \nabla P) \quad (27)$$

que é a equação de fluxo transiente em meios porosos semi-finitos. Essa equação foi resolvida por KIDDER (1957) para o caso unidimensional, com as seguintes condições de contorno:

$$P(x, 0) = P_0 \quad \forall x > 0$$

$$P(0, t) = P_w < P_0 \quad \forall x \geq 0$$

A solução apresentada por KIDDER (1957) é a seguinte:

$$\left( \frac{P(x, t)}{P_0} \right)^2 = 1 - \alpha \cdot \omega \quad 0 < \alpha < 1 \quad (28)$$

$$\alpha = 1 - \left( \frac{P_w}{P_0} \right)^2 \quad (29)$$

$$\omega = \sum_{i=0}^n \alpha^i \cdot \omega_i = \omega_0 + \alpha \cdot \omega_1 + \alpha^2 \cdot \omega_2 + \alpha^3 \cdot \omega_3 + \dots \quad (30)$$

$$\omega_0 = 1 - \operatorname{erf}(Z) \quad (31)$$

$$\omega_1 = - \left( \frac{1}{2\pi} \right) \left\{ \omega_0 [1 + \sqrt{\pi} \cdot Z \cdot \exp(-Z^2)] - \exp(-2 \cdot Z^2) \right\}$$

$$\omega_2 = - \left( \frac{1}{\pi} \right) \cdot \omega_1 \left[ \frac{1}{8\pi^{3/2}} \right] \cdot Z \cdot \exp(-3 \cdot Z^2) - \left( \frac{1}{2\pi} \right) \omega_0 +$$

$$- \left[ \frac{1}{16 \sqrt{\pi}} \right] \cdot Z \cdot (5 - 2 \cdot Z^2) \cdot \omega_0^2 \cdot \exp(-Z^2) +$$

$$+ \left( \frac{1}{4\pi} \right) (2 - Z^2) \cdot \omega_0 \cdot \exp(-2 \cdot Z^2) + \left[ \frac{3^{3/2}}{16\pi} \right] [\operatorname{erf}(Z\sqrt{3}) - \operatorname{erf}(Z)]$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=0}^n \frac{(-1)^i \cdot z^{(2i+1)}}{(2i+1) \cdot i!} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( z - \frac{z^3}{3 \cdot 1!} + \frac{z^5}{5 \cdot 2!} - \frac{z^7}{7 \cdot 3!} + \dots \right)$$

$$Z = \sqrt{\frac{\eta \cdot \mu}{k \cdot P_0}} \cdot \frac{x}{2 \cdot \sqrt{t}} \quad (32)$$

A resolução dessa equação de fluxo transiente está mostrada no quadro 4.1, para diferentes valores de Z.

Uma outra solução aproximada, apresentada por KIDDER (1957) tem a seguinte forma:

$$\frac{P_{(x,t)}^2 - P_w^2}{P_0^2 - P_w^2} = \text{erf}(Z) \quad (33)$$

que é a solução exata da seguinte equação:

$$\frac{\eta_e \cdot \mu}{k} \frac{\partial P^2}{\partial t} = P_0 \frac{\partial^2 P^2}{\partial x^2} \quad (34)$$

A solução dessa equação, assim como o erro em relação à equação geral, podem ser vistos no quadro 4.1. O erro da equação 34 é de menos de 1% para todos os valores de Z, quando  $P_w/P_0$  for maior do que 0,8, e menos que 5% para  $P_w/P_0$  maior do que 0,2.

No caso de fluídos incompressíveis e processos isotérmicos, considera-se a densidade constante, e a equação 27 tem a seguinte forma:

$$S_s \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\rho \cdot g \cdot k}{\mu} \nabla^2 P \quad (35)$$

que, substituindo na equação 9 torna-se:

$$S_s \frac{\partial P}{\partial t} = k \cdot \nabla^2 P \quad (36)$$

Essa equação é utilizada para os casos de escoamento de água subterrânea. Uma segunda aproximação nas soluções apresentadas por KIDDER (1957), onde o termo  $P^2$  é substituído por  $P$ , é de grande interesse, pois tem solução igual a do escoamento de águas subterrâneas. Isso significa que, caso o escoamento dos gases no subsolo não difira muito do escoamento de água subterrânea, pode-se utilizar os modelos já desenvolvidos para escoamento de água.

Substituindo os termos em  $P^2$  por  $P$  na equação 34, tem-se a seguinte equação:

$$\frac{\eta_e \cdot \mu}{k} \frac{\partial P}{\partial t} = P_0 \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (37)$$

A solução desta equação é dada por:

$$\frac{P(x,t) - P_w}{P_0 - P_w} = \text{erf}(Z) \quad (38)$$

A solução dessa equação, assim como o erro em relação à equação geral 27 é dada no quadro 4.1 para vários valores de  $Z$ . Para valores de  $P_w/P_0$  maiores do que 0,8, e para todos os valores de  $Z$ , o maior erro encontrado foi de 1,4%. Para  $P_w/P_0$  maiores do que 0,7, o maior erro encontrado foi de 3,5%. Segundo MASSMANN (1989), em sistemas típicos de extração de vapores do solo, o valor de  $P_w/P_0$  é da ordem de 0,8 a 0,9. Portanto, a equação 37 pode ser utilizada nos os casos de aplicação prática.

Quadro 4.1: solução das equações 27, 34 e 37 para diferentes valores de Z e  $P_w/P_0$ .

	eq.27	eq.34	erro %	eq. 37	erro %
Z	$P_w/P_0 = 0,95$				
0,00	0,950000	0,950000	0,000	0,950000	0,000
0,10	0,955805	0,955754	0,005	0,955623	0,019
0,20	0,961457	0,961360	0,010	0,961135	0,033
0,30	0,967168	0,966717	0,047	0,966431	0,076
0,40	0,971887	0,971735	0,016	0,971420	0,048
0,50	0,976506	0,976345	0,017	0,976025	0,049
0,60	0,980658	0,980498	0,016	0,980193	0,047
0,70	0,984318	0,984167	0,015	0,983890	0,043
0,80	0,987482	0,987347	0,014	0,987105	0,038
2,00	0,999744	0,999771	0,000	0,999765	0,000
Z	$P_w/P_0 = 0,90$				
0,00	0,900000	0,900000	0,000	0,900000	0,000
0,10	0,912005	0,911794	0,023	0,911246	0,083
0,20	0,923601	0,923208	0,043	0,922270	0,144
0,30	0,935862	0,934044	0,194	0,932863	0,321
0,40	0,944747	0,944137	0,065	0,942839	0,202
0,50	0,954002	0,953360	0,067	0,952050	0,205
0,60	0,962261	0,961630	0,066	0,960386	0,195
0,70	0,969495	0,968908	0,061	0,967780	0,177
0,80	0,975715	0,975192	0,054	0,974210	0,154
2,00	0,999567	0,999553	0,001	0,999530	0,004
Z	$P_w/P_0 = 0,85$				
0,00	0,850000	0,850000	0,000	0,850000	0,000
0,10	0,868651	0,868164	0,056	0,866869	0,205
0,20	0,886503	0,885607	0,101	0,883405	0,349
0,30	0,906156	0,902050	0,453	0,899294	0,757
0,40	0,918635	0,917267	0,149	0,914259	0,476
0,50	0,932524	0,931095	0,153	0,928075	0,477
0,60	0,944830	0,943435	0,148	0,940578	0,450
0,70	0,955539	0,954248	0,135	0,951670	0,405
0,80	0,964696	0,963552	0,119	0,961315	0,350
2,00	0,999377	0,999348	0,003	0,999295	0,008

Quadro 4.1: continuação.

	eq.27	eq.34	erro %	eq. 37	erro %
Z	$P_w/P_0 = 0,80$				
0,00	0,800000	0,800000	0,000	0,800000	0,000
0,10	0,825801	0,824916	0,107	0,822493	0,401
0,20	0,850242	0,848630	0,190	0,844541	0,671
0,30	0,878111	0,870807	0,832	0,865725	1,410
0,40	0,893607	0,891191	0,270	0,885678	0,887
0,50	0,912109	0,909604	0,275	0,904100	0,878
0,60	0,928381	0,925953	0,262	0,920771	0,820
0,70	0,942450	0,940217	0,237	0,935560	0,731
0,80	0,954417	0,952448	0,206	0,948420	0,628
2,00	0,999202	0,999154	0,005	0,999060	0,014
Z	$P_w/P_0 = 0,75$				
0,00	0,750000	0,750000	0,000	0,750000	0,000
0,10	0,783525	0,782114	0,180	0,778116	0,690
0,20	0,814903	0,812362	0,312	0,805676	1,132
0,30	0,851777	0,840401	1,336	0,832157	2,303
0,40	0,869719	0,865980	0,430	0,857098	1,451
0,50	0,892788	0,888942	0,431	0,880125	1,418
0,60	0,912926	0,909223	0,406	0,900964	1,310
0,70	0,930229	0,926843	0,364	0,919450	1,159
0,80	0,944868	0,941897	0,315	0,935525	0,989
2,00	0,999044	0,998971	0,007	0,998825	0,022
Z	$P_w/P_0 = 0,70$				
0,00	0,700000	0,700000	0,000	0,700000	0,000
0,10	0,741905	0,739840	0,279	0,733739	1,101
0,20	0,780584	0,776903	0,472	0,766811	1,764
0,30	0,827192	0,810925	1,966	0,798588	3,458
0,40	0,847025	0,841713	0,627	0,828518	2,185
0,50	0,874591	0,869169	0,620	0,856150	2,108
0,60	0,898477	0,893290	0,577	0,881157	1,928
0,70	0,918872	0,914155	0,512	0,903340	1,690
0,80	0,936036	0,931918	0,440	0,922630	1,432
2,00	0,998899	0,998801	0,010	0,998590	0,031

#### 4.2.2 - Fluxo estacionário de vapor no solo

Considerando-se um fluxo bidimensional de gases e vapores no solo, e substituindo o valor da pressão absoluta pelo valor da pressão relativa ( $P'$ ), conforme a equação 37, tem-se:

$$\frac{e \cdot \mu}{K \cdot P_0} \frac{\partial P'}{\partial t} = \nabla^2 P' \quad (39)$$

As equações de escoamento em direção a um poço são normalmente expressas através de coordenadas polares, ou seja

$$\partial P'_{(r, \theta, t)} = \frac{\partial P'_{(r, \theta, t)}}{\partial r} dr + \frac{\partial P'_{(r, \theta, t)}}{\partial \theta} d\theta \quad (40)$$

$$\frac{\partial P'}{\partial x} = \frac{\partial P'}{\partial r} \frac{dr}{dx} + \frac{\partial P'}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dx} \quad (41)$$

Considerando-se o meio isotrópico no plano horizontal ( $k_x = k_y$ ), tem-se:

$$\frac{\partial P'}{\partial \theta} = 0 \quad (42)$$

$$\frac{\partial P'}{\partial x} = \frac{\partial P'}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} \quad (43)$$

$$P' = P'(r, t) \quad (44)$$

A equação de fluxo simplificada (equação 36) é expressa no caso bidimensional, e em função do afastamento do poço como

$$\frac{\eta_e \cdot \mu}{K \cdot P_0} \frac{\partial P'}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial P'}{\partial r} \right) \quad (45)$$

No caso de fluxo estacionário, essa equação simplificada tem

a seguinte forma:

$$\nabla^2 P' = 0 \quad (46)$$

cujas condições de contorno são dadas por:

$$\begin{aligned} r = r_w & \quad \text{para } P = P_w \\ r = r_I & \quad \text{para } P = P_0 \end{aligned} \quad (47)$$

onde:

$r_w$  = raio do poço

$r_I$  = raio de alcance (ou de influência)

Segundo KIDDER (1957), a equação 27 é uma redução feita para o caso especial de fluxo em meio poroso semi-finito, do qual tem-se tratado. A equação geral representada por MUSKAT (1946 apud KIDDER, 1957), tem a seguinte forma:

$$\nabla^2 P^2 = \frac{2 \cdot \eta_e \cdot \mu}{K} \frac{\partial P}{\partial t} \quad (48)$$

a qual, no caso estacionário, torna-se:

$$\nabla^2 P^2 = 0 \quad (49)$$

A solução dessa equação, portanto, é a solução do fluxo estacionário de vapor no solo, apresentada por JOHNSON et al(1990) como:

$$P^2_{(r)} - P^2_w = (P^2_0 - P^2_w) \frac{\ln \left( \frac{r}{r_w} \right)}{\ln \left( \frac{r_I}{r_w} \right)} \quad (50)$$

$$q_{(r)} = - \left( \frac{K}{2 \cdot \mu} \right) \frac{\frac{P_w}{r \cdot \ln \left( \frac{r_w}{r_I} \right)} \left[ 1 - \left( \frac{P_0}{P_w} \right)^2 \right]}{\left\{ 1 + \left[ 1 - \left( \frac{P_0}{P_w} \right)^2 \right] \frac{\ln \left( \frac{r}{r_w} \right)}{\ln \left( \frac{r_w}{r_I} \right)} \right\}^{1/2}}$$

(51)

$$Q = 2 \cdot \pi \cdot r_w \cdot L \cdot q_{(r)} = \frac{L \cdot \pi \cdot K}{\mu} \frac{P_w \left[ 1 - \left( \frac{P_0}{P_w} \right)^2 \right]}{\ln \left( \frac{r_w}{r_I} \right)}$$

(52)

#### 4.2.3 - Fluxo transiente de vapor no solo

Ao contrário do fluxo estacionário, o fluxo transiente não admite uma solução tão simples. Portanto, a consideração de que não ocorre grandes variações entre as soluções da equação de fluxo de gases e de fluxo de água nas condições normais de operação da EVS será utilizada no tratamento do fluxo transiente.

No caso de um poço de extração de vapores do solo, com fluxo transiente nas imediações do poço, e vazão de extração constante, a equação 45 terá as seguintes condições de contorno e inicial:

$$P'(r, 0) = 0 \quad r_w \leq r \leq \infty \quad (53)$$

$$P'(\infty, t) = 0 \quad t \geq 0 \quad (54)$$

$$\lim_{r \rightarrow r_w} r \frac{\partial P'}{\partial r} = \frac{Q_w \cdot \mu}{2 \cdot \mu \cdot L \cdot K} \quad (55)$$

Isso significa que apenas quando  $r$  tender a zero tem-se condição estacionária. Para  $r > r_w$ , o fluxo não é estacionário, e a vazão  $Q$  não é constante. Essas condições de contorno são as mesmas de um aquífero confinado infinito. No caso de extração de vapores do solo, a zona vadosa está "confinada" pela pressão atmosférica ( $P_0$ ), e  $r_w$  é considerado igual a zero, o que é válido para grandes valores de  $r$ . A solução da equação do fluxo transiente de vapores, nesse caso, pode ser obtida por analogia com a solução dada por Theis em 1935 para fluxos transientes para um poço em um aquífero confinado, apresentado em BEAR (1979) como:

$$Z'_r(r,t) = Z'_0 - Z'(r,t) = \frac{Q_w}{4 \cdot \pi \cdot T_R} W(u) \quad (56)$$

onde:

$$W(u) = -E_i(-u) = \int_{y=u}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy \quad (57)$$

$$u = \frac{S \cdot r^2}{4 \cdot T \cdot t_R} \quad (58)$$

para a equação:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial P'}{\partial r} \right) = \frac{S}{T_R} \frac{\partial P'}{\partial t} \quad (59)$$

Por analogia com as equações 45 e 34, tem-se:

$$\frac{S}{T_R} = \frac{\eta_e \cdot \mu}{K \cdot P_0} \quad (60)$$

$$S = S_s \cdot L = \frac{\eta_e \cdot g \cdot M_w \cdot L}{R \cdot T} \quad (61)$$

$$T_R = \frac{\eta_e \cdot g \cdot M_w \cdot L}{R \cdot T} \frac{K \cdot P_0}{\eta_e \cdot \mu} \quad (62)$$

$$T_R = \frac{K \cdot \rho_0 \cdot g \cdot L}{\mu} \quad (63)$$

Substituindo-se 63 e 23 em 56, tem-se:

$$Z'_r(r, t) = \frac{P'_{(r, t)}}{\rho_0 \cdot g} = \frac{Q_w}{4 \cdot \pi \cdot \rho_0 \cdot g \cdot \left(\frac{K}{\mu}\right) \cdot L} \int_{y=u}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy \quad (64)$$

$$u = \frac{\eta_e \cdot \mu \cdot r^2}{4 \cdot K \cdot P_0 \cdot t} \quad (65)$$

$$P'_{(r, t)} = \frac{Q_w}{4 \cdot \pi \cdot L \cdot \left(\frac{K}{\mu}\right)} \frac{\eta_e \cdot \mu \cdot r^2}{4 \cdot K \cdot P_0 \cdot t} \int_{y=u}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy \quad (66)$$

onde:

S = coeficiente de armazenamento [adimensional]

A função W(u) é dada por:

$$W(u) = -\gamma_E - \ln u + \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{u^i}{i \cdot i!} \quad (67)$$

$$\gamma_E = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{n} - \ln n \right) \quad (68)$$

onde:

$\gamma_E$  = constante de Euler

#### 4.3 - Fatores que afetam o desempenho da EVS

O desempenho de um sistema de EVS pode ser avaliado basicamente a partir das características do fluxo dos gases no solo e de interação entre os contaminantes e o sistema solo, ar e água. Alguns fatores, como a umidade do ar e a porosidade, por exemplo afetam ambas as características. Os fatores que afetam esse desempenho podem ser classificados em ambientais, locais e físico-químicos, sendo eles:

##### Fatores Ambientais:

- temperatura
- umidade do ar
- evaporação

##### Fatores Locais

- permeabilidade
- porosidade
- umidade do solo
- estratificação
- concentração
- extensão da contaminação
- profundidade da zona contaminada
- pressão de trabalho e vazão

##### Fatores Físico-químicos

- pressão de vapor
- constante de Henry
- densidade
- viscosidade
- coeficientes de partição relativos ao solo
- difusão
- solubilidade
- atividade

#### 4.3.1 - Temperatura

O aumento da temperatura pode afetar um sistema de extração de vapores do solo de vários modos. Porém, pode-se dizer que, de modo geral, quanto maior a temperatura do ar e do solo, melhor será o desempenho de um sistema desses. A temperatura atua de maneira direta sobre, entre outros, a viscosidade, pressão de vapor, solubilidade e constante de Henry, e de modo indireto, influencia no desempenho do sistema como um todo por alterar a cinética de uma possível decomposição biológica promovida pelo enriquecimento do solo com oxigênio.

#### 4.3.2 - Umidade do ar

A umidade do ar tem influência sobre a umidade do solo. Em regiões com baixa umidade do ar, deve-se controlar a umidade do solo, de modo que não prejudique nem a extração de vapores nem a atividade biológica. A umidade do ar junto com a taxa de infiltração de chuva, são dados importantes no controle de umidade do solo.

#### 4.3.3 - Evaporação

A evaporação controla o fluxo de compostos voláteis em direção à superfície, o que ocorre normalmente por difusão. A remoção pelo vento da camada estagnante sobre o solo promove um aumento deste fluxo. JURY et al (1990) quantificaram a taxa de volatilização a partir de um modelo que descreve o fluxo difusional e convectivo de compostos em direção à superfície, concluindo que mesmo pequenas taxas de evaporação d'água contribuem significativamente para o aumento da volatilização de compostos.

#### 4.3.4 - Condutividade do Fluido

A condutividade do fluido (K) é função das propriedades do solo, expressas através da permeabilidade ( $k_i$ ), da umidade do solo, e das propriedades do fluido. A permeabilidade do fluido ( $k_f$ ) pode ser expresso como (DIGIULIO et al, 1990):

$$k_f = k_i \cdot k_r \quad (69)$$

onde  $k_r$  é a permeabilidade relativa (adimensional), que varia de zero a um, descrevendo a variação da permeabilidade do fluido ( $k_f$ ) em função da saturação do ar. Pode-se estimar a permeabilidade relativa ( $k_r$ ) de um fluido não-líquido através da equação de Brooks e Corey (DIGIULIO et al 1990) dada por:

$$k_r = (1 - S_e)^2 \cdot (1 - S_e^{\frac{2+\lambda}{\lambda}}) \quad (70)$$

onde:

$$S_e = \frac{S_A - S_r}{1 - S_r} = \text{saturação efetiva [adim]} \quad (71)$$

$$S_A = \frac{h}{n_T} = \text{grau de saturação do fluido líquido} \quad (72)$$

$h$  = umidade volumétrica [adim.]

$n_T$  = porosidade total [adim.]

$S_r$  = saturação residual [adim.]

$\lambda$  = parâmetro de distribuição do tamanho do poro

O parâmetro de distribuição do tamanho do poro e a saturação residual podem ser estimadas usando curvas características solo-água, que relacionam o potencial métrico à quantidade volumétrica de água. A partir de uma estimativa de permeabilidade

relativa para uma dada textura do solo e quantidade de líquido, os valores de  $n_T$ ,  $S_r$ ,  $S_e$  e  $\lambda$  podem ser obtidos da literatura (DIGIULIO et al, 1990).

A relação entre a condutividade do fluido ( $K_f$ ) e a permeabilidade do fluido ( $k_f$ ) é dada pela equação 9. Em solos secos, tem-se o valor da permeabilidade intrínseca ( $k_i$ ) se aproximando do valor da permeabilidade do fluido. Neste caso, pode-se fazer um ensaio de condutividade hidráulica, utilizando-se água, para determinar o valor da permeabilidade intrínseca. Como esse parâmetro depende apenas das características do solo, pode-se utilizá-lo no caso de escoamento de gases.

Um outro método para se determinar a permeabilidade do fluido ( $k_f$ ) é através de testes de bombeamento, utilizando as equações descritas anteriormente. Utiliza-se nesse caso os métodos de Theis, Jacob e Hantush, para aquíferos confinados, aplicando vácuo em um poço de extração e medindo-se a queda da pressão em um poço vizinho. A permeabilidade do fluido ( $k_f$ ) obtida, corresponde à umidade do solo no momento do teste.

Um outro método de se estimar a permeabilidade é através da equação 17, qual seja:

$$k_i = 0,125 r^2 \quad (73)$$

onde  $r$  é o raio do poro [ $L^2$ ]. Essa equação pode ser usada, por exemplo, para se calcular a distância a ser adotada entre o poço de extração e o poço de monitoramento, no caso de teste de bombeamento.

A relação entre o raio médio do poro e a ensaio do tamanho dos grãos é, em termos de ordem de grandeza, do tipo (MASSMANN, 1989):

$$r = C.D_{15} \quad (74)$$

onde  $D_{15}$  é o tamanho do grão para o qual 15% em peso das partículas são menores. No caso de areia e pedregulho, SHERARD et al (1984) preconizam o valor de C como sendo igual a 0,1, com boa aproximação. Portanto,

$$K_1 = 1,25 \times 10^{-3} (D_{15})^2 \quad (75)$$

O quadro 4.2 mostra valores de permeabilidade intrínseca relacionados à formação geológica.

Quadro 4.2: valores típicos de permeabilidade intrínseca para materiais geológicos não consolidados (FREEZE e CHERRY 1979).

MATERIAL GEOLÓGICO	FAIXA DE PERMEABILIDADE (DARCIES)
SILTE	$10^{-3}$ a 1
AREIA SILTOSA	$10^{-2}$ a $10^2$
AREIA	$10^{-1}$ a $10^3$
PEDREGULHO	$10^2$ a $10^5$

A condutividade do fluido pode variar de  $10^2$  cm/s para pedregulhos, a  $10^{-7}$  cm/s para argilas homogêneas (PRESLO et al, 1988). Sistemas de EVS tem sido usado com sucesso em solos com condutividade de fluido da ordem de  $1 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-8}$  cm/s (BENNEDSEN, 1987).

Outro fator muito importante em relação à permeabilidade é a anisotropia de solos naturais. MARACHI e ROGERS (1990) relatam uma queda considerável da pressão do solo na direção vertical,

acentuadamente maior do que na direção horizontal. Segundo BROWN (1990), a permeabilidade horizontal do solo é geralmente 3 a 10 vezes maior do que a permeabilidade vertical.

#### 4.3.5 - Porosidade

Os sistemas de extração de vapores do solo tem sido aplicados com sucesso em solos de alta porosidade. Em solos de baixa porosidade é necessário um tempo maior para que ocorra a volatilização. Os poros devem ter uma quantidade de gás tal que facilite o fluxo de gases. Segundo STINSON (1989), uma vez havendo uma quantidade suficiente de poros preenchida com ar, é possível utilizar o processo de EVS mesmos em solos de baixa permeabilidade, como os argilosos por exemplo. DIGIULIO (1990) comenta que é improvável a circulação efetiva de ar em solos argilosos, ao menos na porosidade primária (microporos), sendo mais provável que o fluxo de ar ocorra na porosidade secundária (macroporos). Nesse caso deve ocorrer uma remoção relativamente rápida de compostos voláteis presentes nos locais de fluxo preferencial, e uma remoção muito mais lenta em locais de baixa permeabilidade.

A porosidade total ( $\eta_T$ ), considerada constante nas equações de fluxo de gases, é a soma da porosidade preenchida por líquidos ( $\eta_L$ ) e por gases ( $\eta_g$ ). A relação entre porosidade preenchida por gás ( $\eta_g$ ) e a porosidade total ( $\eta_T$ ) é dada por:

$$\eta_g = \eta_T (1 - S_A) \quad (76)$$

Além da porosidade ter relação direta com a permeabilidade, sua influência sobre o equilíbrio entre fases e o fluxo difusional também pode ser grande. A pressão de vapor, por exemplo, pode ser afetada por forças capilares, que retém hidrocarbonetos residuais (JOHNSON et al 1990). O mesmo ocorre nos casos em que se aplica a

lei de Henry, onde a formação de um menisco côncavo na interface gás-líquido faz com que a concentração de compostos voláteis na fase líquida seja aumentada (CRITTENDEN et al, 1989).

#### 4.3.6 - Umidade do Solo

A umidade do solo é muito importante, pois, conforme visto, a porosidade efetiva (porosidade preenchida por gás) e o valor do coeficiente de permeabilidade dependem de seu valor. Devido ao fluxo de ar, é esperada uma diminuição da umidade no solo, visto que a pressão de vapor da água é de 10 mmHg (0,013 atm) para temperaturas típicas no solo (DIGIULIO et al, 1990). A diminuição da umidade do solo deve aumentar a remoção de compostos voláteis, uma vez que o movimento destes compostos é geralmente 10000 vezes mais rápido na fase gasosa do que na fase aquosa (SIMS, 1990). Essa diminuição da umidade é favorável enquanto o fenômeno de absorção estiver relacionado à lei de Henry. Quando o coeficiente de partição que comanda o processo não for mais ar-água (lei de Henry), mas sim ar-solo, ocorre um grande aumento na adsorção, e conseqüentemente uma diminuição na volatilização. Esse efeito é reversível quando se aumenta a umidade. A umidade, na qual uma diminuição da densidade do vapor se torna aparente, é chamada de umidade crítica, sendo definida como aproximadamente uma monocamada de moléculas de água cobrindo as partículas sólidas (SPENCER et al, 1973, apud DIGIULIO et al, 1990). JOHNSON e STERETT (1988, apud DIGIULIO et al, 1990) encontraram uma correlação entre a concentração de dicloropropano e a umidade do ar durante a aplicação de um sistema de extração de vapor do solo.

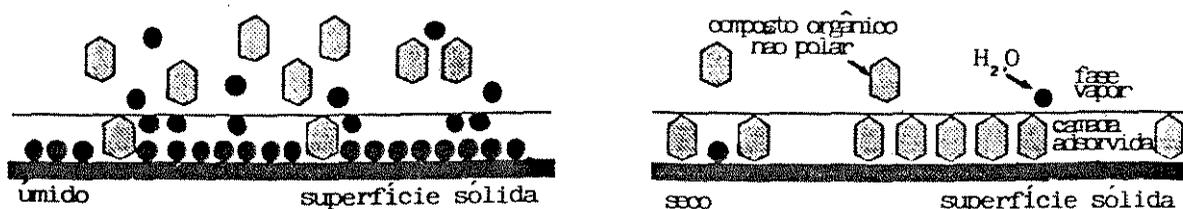


Figura 4.5: Adsorção de compostos orgânicos voláteis para diferentes umidades do solo (DIGIULIO et al, 1990)

#### 4.3.7 - Concentração dos Contaminantes

Apesar de vários relatos sobre a extração de grandes quantidades de contaminantes no início do processo de EVS, uma das limitações desse processo é a concentração residual de vários componentes, após esgotadas as possibilidades de extração em uma dada configuração. A figura 4.2 mostra a variação da concentração de um composto organo-clorado no solo, durante a aplicação de um sistema de EVS, em Nurembergue (Alemanha). No estado da Baviera deve-se alcançar uma concentração de  $1 \mu\text{g/l}$  no solo, o que implicaria na utilização do processo por vários anos, mesmo considerando a concentração do gás no poço de extração igual à concentração do solo.

Além da concentração residual, é importante também a relação entre os compostos, expressa em fração molar. A fração molar, que expressa a concentração relativa dos contaminantes, deve aumentar para componentes de maior peso molecular, no decorrer do tratamento.

Finalmente, a concentração dos contaminantes é fundamental na análise da distribuição de fases e do deslocamento da contaminação.

#### 4.3.8 - Pressão de Vapor

No caso do solo apresentar contaminação por compostos voláteis na forma de fluidos imiscíveis, o sistema é dito de quatro fases, sendo o fluido imiscível chamado de fase livre. Nesse caso, a maioria dos compostos estará associada à fase livre. Supondo que essa fase se comporte como uma solução ideal, a volatilização será expressa em função da pressão de vapor e da fração molar dos compostos, de acordo com a lei de Raoult.

A lei de Raoult nos diz que a pressão parcial de qualquer componente volátil de uma solução é igual a pressão de vapor do componente puro multiplicada pela fração molar daquele componente na solução, ou seja:

$$P_i^P = x_i P_i^V \quad (77)$$

onde:

$P_i^P$  = pressão parcial do composto i [atm]

$P_i^V$  = pressão de vapor do composto i [atm]

$x_i$  = fração molar do composto i na fase líquida [adim]

A variação da pressão de vapor com a temperatura é dada pela equação de Clapeyron - Clausius.

$$\frac{dP^V}{dT} = \frac{L_v}{T(\nu_{MV} - \nu_{ML})} \quad (78)$$

onde:

$L_v$  = calor de vaporização por mol de líquido

$\nu_{MV}$  = volume molar de vapor (específico) [ $L^3 \cdot mol^{-1}$ ]

$\nu_{ML}$  = volume molar do líquido (específico) [ $L^3 \cdot mol^{-1}$ ]

Considerando-se que o volume específico de líquido é pequeno em relação ao volume específico de gás, e que a variação da entalpia de vaporização em relação à temperatura seja desprezível ( $L_v \approx \text{constante}$ ), teremos a seguinte equação:

$$\frac{dP^v}{dT} = \frac{Lv}{T \cdot v_{MV}} \quad (79)$$

onde:

$$v_{MV} = \frac{RT}{P^v} \quad (80)$$

A integração da equação 12 após um rearranjo nos fornece a equação que descreve a variação da pressão de vapor em função da temperatura, conhecidos dois pares temperatura-pressão de vapor. Essa equação, descrita por BARROW (1961) para um dos pares sendo a temperatura de ebulição, é dada por:

$$P_{i(T)}^v = P_{i(T')}^v \exp \left[ \left[ \left( \frac{T_B \cdot T'}{T_B - T'} \right) \left( \frac{T' - T}{T \cdot T'} \right) \ln \left( \frac{P_{i(T')}}{P_B} \right) \right] \right] \quad (81)$$

onde:

- $T_B$  = Temperatura de ebulição do composto [K]
- $P_B$  = pressão na qual a temperatura de ebulição foi medida
- $P_{i(T')}^v$  = pressão de vapor conhecida (de referência)
- $T'$  = temperatura à qual  $P_{i(T')}^v$  é dada (de referência)

A pressão de vapor varia também devido à capilaridade e à pressão osmótica, sendo neste último caso apenas para solutos não voláteis. No caso das forças capilares, pode-se expressar a mudança de potencial devido à curvatura do menisco através da equação de Kelvin (BARROW, 1961).

$$P_{i(\text{PORO})}^v = P_{i(T)}^v \exp \left( - \frac{2 \cdot \sigma \cdot \nu_M}{r_c \cdot R \cdot T} \right) \quad (82)$$

onde:

- $P_{(\text{PORO})}^v$  = pressão de vapor do composto i no poro  
 $P_{i(T)}^v$  = pressão de vapor do composto i à temperatura T  
 $r_c$  = raio de curvatura do menisco côncavo (cm)  
 $\sigma$  = tensão superficial do composto i (dina  $\text{cm}^{-1}$ )  
 $\nu_M$  = volume molar do composto i ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
 $R$  =  $8,1314 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 / \text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{K}$  = constante dos gases  
 $T$  = temperatura do composto i

A equação 82 também pode ser expressa por:

$$P_{i(\text{poro})}^v = p_{i(T)}^v \exp \left( - \frac{2 \cdot \sigma \cdot \nu_M}{r_p \cdot R \cdot T} \cos \alpha \right) \quad (83)$$

onde:

- $r_p$  = raio do poro capilar (cm)  
 $\alpha$  = ângulo de contato entre a superfície líquida e sólida

No caso extremo de molhamento perfeito da superfície sólida, o ângulo de contato ( $\alpha$ ) é nulo, e o raio de curvatura do menisco ( $r$ ) é igual ao raio do poro capilar ( $r_p$ ). Nesse caso, tem-se por exemplo, para o benzeno, a uma temperatura de  $20^\circ\text{C}$  ( $T = 29$  dinas/cm,  $\nu_m = 80 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), as seguintes relações:

$r_p = 1 \times 10^{-3} \text{ cm}$	$\frac{P_{(\text{poro})}^v}{P_{(T)}^v} = 0,99981$
$r_p = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}$	$\frac{P_{(\text{poro})}^v}{P_{(T)}^v} = 0,99810$
$r_p = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}$	$\frac{P_{(\text{poro})}^v}{P_{(T)}^v} = 0,98113$
$r_p = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}$	$\frac{P_{(\text{poro})}^v}{P_{(T)}^v} = 0,82657$

Uma vez que o raio dos poros das argilas e siltes é da ordem de  $10^{-4}$  cm (MASSMANN, 1989), o efeito das forças capilares sobre a pressão de vapor pode ser desconsiderado. Contudo, se o contaminante está preso nos microporos de partículas individuais, cujo diâmetro do microporo seja menor do que  $1 \times 10^{-6}$  cm, a redução da pressão de vapor será significativa.

#### 4.3.9 - Constante de Henry

A volatilização de um composto em um sistema que não apresente fase livre pode ser expressa através dos coeficientes de partição ar-água ( $K_h$ ) e água-solo ( $K_p$ ), uma vez considerado que o solo não esteja extremamente seco. Nestes casos, é desejável para a extração de vapores do solo que as constantes de Henry dos compostos sejam superiores a  $0,01 \text{ mg.l}^{-1}/\text{mg.l}^{-1}$  (SIMS, 1990) ou a  $0,001 \text{ mg.l}^{-1}/\text{mg.l}^{-1}$  (STINSON, 1989). Solos contaminados por derramamentos de compostos do tipo cetonas, éteres e álcoois podem ser remediados através da EVS, ao contrário do que se poderia esperar considerando-se apenas a constante de Henry, devido às grandes pressões de vapor e à provável presença no solo como uma fase separada.

O coeficiente de partição ar-água ( $K_h$ ) pode ser também expresso através da constante de Henry (H). A lei de Henry é uma formulação quantitativa do aumento da solubilidade de gases em líquidos devido ao aumento da pressão, onde a massa de gás dissolvida por unidade de volume de solvente, é proporcional à pressão parcial do gás em equilíbrio com a solução à temperatura constante, ou seja:

$$m'_i = K'_i P_i^v \quad (84)$$

onde:

$m'_i$  = massa de gás i dissolvido por unidade de volume de solvente

$K'_i$  = constante de proporcionalidade

$P_i^v$  = pressão parcial do componente i

A equação acima é válida em sistemas a baixa pressão e temperatura ambiente, onde o comportamento da fase vapor é considerada ideal. Considerando-se ainda que os compostos voláteis tem baixa solubilidade, teremos as seguintes formas de apresentação da lei de Henry:

$$C_{G_i} = H_{c_i} \cdot C_{L_i} \quad (85)$$

$$P_i^v = H_x \cdot x_i \quad (86)$$

$$P_i^v = H_i \cdot C_{L_i} \quad (87)$$

onde:

$C_{G_i}$  = concentração molar do composto i na fase gasosa  
[mol.m<sup>-3</sup>]

$C_{L_i}$  = concentração molar do composto i na fase líquida  
[mol.m<sup>-3</sup>]

$P_i^v$  = pressão de vapor de  $i$  [atm]

$x_i$  = fração molar do composto  $i$  no líquido [adim]

$H_{ci}$  = constante de Henry do composto  $i$   $\left[ \frac{(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})_G}{(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})_L} \right]$

$H_i$  = constante de Henry do composto  $i$  [ $\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

As relações entre as constantes de Henry são dadas por:

$$H_i = H_{xi} \cdot \nu_M = H_{ci} \cdot RT \quad (88)$$

onde:

$\nu_M$  = volume molar da solução aquosa [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$R$  =  $8,206 \times 10^{-5}$  [ $\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

$T$  = temperatura [K]

Para valores de  $H_i$  desconhecidos, pode-se utilizar a seguinte relação (MUNZ e ROBERTS, 1987):

$$H_c = \frac{P^v}{S \cdot R \cdot T} \quad (89)$$

onde:

$S$  = solubilidade molar [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

A equação acima deve ser usada com cuidado, uma vez que a faixa de variação da solubilidade encontrada nas literaturas pode ser muito grande.

A variação da constante de Henry com a temperatura pode ser descrita por:

$$\log H_c = a - \frac{b}{T} \quad (90)$$

onde a e b são constantes. Segundo MUNZ e ROBERTS (1987), essa equação pode ser utilizada quando a variação de temperatura não for muito grande ( $\Delta T \approx 20$  a  $30$  K).

Segundo MUNZ e ROBERTS (1987), para pequenas variações de pressão ( $\Delta P < 1$  atm), pode-se considerar que a constante de Henry não varia com pressão. Além disso, não ocorrem variações significativas na constante de Henry de um composto devido à variação de concentração, nem devido à presença de outros solutos. O efeito da presença de co-solventes sobre a constante de Henry de um soluto foi observado somente para concentrações de co-solventes relativamente altas ( $\approx 10$  g/l), de tal modo que sua influência é improvável em casos práticos de aplicação.

#### 4.3.10 - Viscosidade

Uma vez que o ar tem uma viscosidade 50 a 100 vezes menor do que a da água, terá também uma ação remediadora mais rápida e eficiente. Esse mesmo princípio é utilizado nos processos de dessorção de compostos orgânicos voláteis da água.

A viscosidade na faixa de pressão de operação dos sistemas de EVS não depende da pressão. Isso significa que, nesse caso, temos valores constantes de viscosidade a uma dada temperatura.

A viscosidade de um gás pode ser expressa pela seguinte equação (BIRD et al, 1960):

$$\mu = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_w \cdot T}}{\xi^2 \cdot \Omega_u} \quad (91)$$

onde:

- $\mu$  = viscosidade [ $\text{g m}^{-1}$ ]
- Mw = peso molecular [g/mol]
- T = temperatura [K]
- $\xi$  = diâmetro característico [ $\text{Å}^0$ ]
- $\Omega_u$  = função tabelada [adim.]

Para maiores detalhes dessa equação, pode-se consultar BIRD et al (1960). Uma vez que a viscosidade de vários compostos já é conhecida para determinadas temperaturas, pode-se utilizar a seguinte equação para determinar-se a viscosidade na temperatura desejada:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad (92)$$

sendo  $\mu_2$  e  $T_2$  conhecidos .

A viscosidade da mistura de compostos pode ser expresso pela fórmula semi-empírica de Wilke (BIRD et al 1960):

$$\mu_{\text{mist.}} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i \cdot \mu_i}{\sum_{j=1}^n Y_j \cdot \Theta_{ij}} \quad (93)$$

onde:

$Y_i$  = fração molar do componente i

$$\Theta_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{M_{wi}}{M_{wj}} \right)^{-1/2} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_{wj}}{M_{wi}} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (94)$$

onde:

$M_{w_i}$  e  $M_{w_j}$  s o os pesos moleculares dos componentes  $i$  e  $j$

A equação 94 tem um erro médio de 2% (BIRD et al, 1960). Outra fórmula que pode-se usar é dada por Herning e Zipperer (GAMBILL, 1973), com erro médio e máximo de 1,5% e 5% respectivamente, sendo que a viscosidade da mistura é expressa por:

$$\mu_{m i s t} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \mu_i (M_{w_i})^{1/2}}{\sum_{i=1}^n y_i (M_{w_i})^{1/2}} \quad (95)$$

#### 4.3.11 - Coeficientes de Partição

O solo é um sistema de três fases (sólida, líquida, gasosa), onde a fase sólida é chamada matriz do solo. Devido à baixa solubilidade típica da maioria dos compostos orgânicos voláteis, é provável a ocorrência de uma quarta fase, chamada de fase livre. A relação entre as concentrações de um dado composto em cada uma dessas fases é dada pelos coeficientes de partição. Normalmente considera-se a presença de água no solo, sendo os coeficientes de partição expressos em relação à concentração na água.

Muito poucos trabalhos sobre a partição ar-matriz sólida foram publicados. SHOEMAKER et al (1990) consideraram o coeficiente de partição gas-sólido como função da umidade em um modelo que desconsidera o fluxo advectivo. A interação entre essas fases é maior com o aumento da superfície específica ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) do solo e a diminuição da umidade. No caso de extração de vapores do solo, onde ocorre fluxo advectivo, a diminuição da umidade do solo pode ser considerável mesmo em regiões não áridas, o que pode tornar esse tipo de distribuição significativo. Apesar do

coeficiente de partição ar-solo chegar a duas ordens de grandeza a mais do que o coeficiente de partição solo-água (SHOEMAKER et al, 1990), a umidade do solo pode ser controlada durante a aplicação da EVS. Assim devido à falta de informações e à possibilidade de contornar-se esse problema, não serão tratados os casos de partição por via seca. Os coeficientes de partição, expressos em relação à concentração do composto na água são os seguintes:

- a) coeficiente de partição ar/água ( $K_h$ )
- b) coeficiente de partição solo/água ( $K_d$ )
- c) coeficiente de partição resíduo/água ( $K_0$ )

O coeficiente de partição ar/água ( $K_h$ ) é também chamado de constante de Henry, conforme já visto.

a. - Coeficiente de partição solo/água ( $K_d$ )

O coeficiente de partição solo/água ( $K_d$ ) é a relação entre a concentração de um composto sorvido na matriz do solo e a concentração desse composto na água. Normalmente a relação entre essas concentrações, no caso de soluções mais concentradas, não é linear. Um tipo de relação normalmente utilizada é a equação de Freundlich do tipo:

$$C'_{ims} = K_d \cdot C_{is}^{1/n} \quad (96)$$

onde

$C'_{ims}$  = concentração do composto i na matriz do solo [ $M \cdot M^{-1}$ ]

$C_{is}$  = concentração do composto i na solução [ $M \cdot L^{-3}$ ]

$K_d$  = coeficiente de partição solo-água  $\left[ \frac{M \cdot M^{-1}}{M \cdot L^{-3}} \right]$

$1/n$  = parâmetro empírico [adimensional]

KARICKHOFF et al (1979) estudaram o comportamento de isotermas de adsorção utilizando 11 compostos orgânicos hidrofóbicos, com solubilidades variando de 0,5 µg/l a 1780 mg/l, encontrando uma relação linear entre as concentrações nas fases, para soluções com concentrações de até 60 a 70% da solubilidade, expressa por:

$$C'_{ims} = K_d \cdot C_{is} \quad (97)$$

A não linearidade dessa isoterma para concentrações maiores do que 60 a 70% da solubilidade do composto, pode, segundo KARICKHOFF et al (1979), ser também devido à formação de uma fase cristalina de sorbato. Portanto, pode-se considerar que a equação 97 é válida para compostos orgânicos hidrofóbicos, como é o caso da maioria dos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis. A linearidade da isoterma foi também demonstrada por vários outros autores (CHIOU, et al, 1979 apud LYMAN et al, 1990,, SCHWARZENBACH e WESTFALL, 1981).

A sorção do composto no solo pode ser devido a vários tipos de interações, como por exemplo força de van der Waals, adsorção química, interação dipolo-dipolo, etc. Apesar de todos esses meios de sorção, existe uma correlação muito boa entre o teor de matéria orgânica de um solo e sua capacidade de sorção de compostos orgânicos, principalmente os não-iônicos. Desse modo, o coeficiente de partição solo/água pode ser expresso através do coeficiente de partição carbono orgânico/água ( $K_{oc}$ ), definido como a concentração de um composto sorvido em um solo, expresso em relação à fração de carbono orgânico desse solo, dividida pela concentração desse composto na água. Definindo  $f_{oc}$  como a fração de carbono orgânico no solo, temos a seguinte relação:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (98)$$

Uma vez que o teor de matéria orgânica no solo pode apresentar-se de diversas formas (ácidos húmicos, carboidratos, etc.) existe uma variação relativamente grande entre os valores de  $K_{oc}$  encontrados por diversos autores. Além disso, essas diferenças podem ser atribuídas ao método de medição da sorção. O valor de  $K_{oc}$  é obtido a partir da determinação de  $K_d$  e  $f_{oc}$  para um determinado solo, utilizando-se a equação 98. LYMAN et al (1990) mostram coeficientes de variação de 10% a 140% para valores de  $K_{oc}$  obtidos para diferentes solos e sedimentos.

Uma outra correlação menos utilizada é obtida a partir do coeficiente de partição matéria orgânica/água ( $K_{om}$ ), definido como a relação entre a concentração de um composto sorvido no solo, expressa em relação à fração de matéria orgânica do solo, e a concentração desse composto na água. Segundo LYMAN et al (1990), o coeficiente  $K_{oc}$  é mais utilizado porque a fração de carbono orgânico pode ser medida diretamente. A razão entre matéria orgânica e carbono orgânico varia para cada solo, porém, para fins de conversão, tem-se utilizado o valor 1,724, ou seja,

$$K_{oc} \approx 1,724 K_{om} \quad (99)$$

A relação entre a fração de carbono orgânico do solo ( $f_{oc}$ ) e o coeficiente de sorção ( $K_d$ ), expressa pela equação 98, deixa de ser boa para solos contendo baixas frações de matéria orgânica, como por exemplo em certos solos arenosos, quando a fração inorgânica do solo começa a ter uma interação mais significativa com os compostos orgânicos (SCHELLENBERG et al 1984, MEANS et al,

1982). A não validade da equação 98 foi notada também por outros autores (SCHWARZENBACH e WESTFALL, 1981; KARICKHOFF et al, 1979; CHIOU et al, 1979). SCHWARZENBACH e WESTFALL (1981) obtiveram uma correlação entre  $K_d$  e  $f_{oc}$  para 13 sorbatos e 12 sorventes, que consideraram boa para frações de carbono orgânico ( $f_{oc}$ ) acima de 0,001. MEANS et al (1982) encontraram anomalias nesta relação para valores de  $f_{oc}$  iguais a 0,0011 e 0,0015. DIGIULIO et al (1990) consideram que  $f_{oc}$  deve ser no mínimo igual a 0,001 para que a equação 98 seja válida. LYMAN et al (1990) afirmam que a relação entre  $K_d$  e  $f_{oc}$  se estende sobre uma grande faixa de teores de carbono orgânico, de  $\approx 0,001$  a aproximadamente 0,2 em alguns casos.

O valor de  $K_{oc}$  adotado deve ser preferencialmente um valor medido, caso seja possível. Caso contrário existem várias relações entre  $K_{oc}$  e outros parâmetros, como por exemplo coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), solubilidade (s), Parachor (Pa), índice de conectividade molecular de 1 ordem ( $\chi$ ), fator de bioconcentração (BCF), etc. As correlações são obtidas empiricamente para um determinado grupo de compostos, através de regressões lineares do tipo:

$$\log K_{oc} = a \log Y + c \quad (100)$$

onde a e c são constantes. O Parachor é regredido diretamente com  $\log K_{oc}$ . As correlações obtidas pelos diversos autores não representam necessariamente uma classe de compostos químicos, de modo que pode-se encontrar mais de uma equação que se aproprie a determinação do  $K_{oc}$  de um dado composto. Além disso, o  $K_{oc}$  pode ser determinado a partir da correlação com vários parâmetros. LYMAN et al (1990) propõe os seguintes critérios na escolha da equação utilizada na determinação de  $K_{oc}$ :

- a) baseado nos dados disponíveis, a equação adotada deve utilizar o parâmetro de regressão que tenha os dados mais precisos de medições. Se todos os dados estão disponíveis, e se os critérios descritos a seguir não forem decisivos, as seguintes prioridades podem ser aplicadas:  $K_{ow} > s > P_a > BCF(t) > BCF(f)$ , onde  $BCF(f)$  é o fator de bioconcentração de testes com fluxo contínuo, e  $BCF(t)$  é o fator de bioconcentração de ecossistemas modelo. Caso nenhum parâmetro seja conhecido através de medição, pode-se estimá-lo de acordo com a seguinte prioridade:  $K_{ow} > s > P_a$ .
- b) se o composto químico do qual se determinará o  $K_{oc}$  estiver entre os compostos utilizados em uma ou mais equações de regressão, essas equações devem ser prioritárias. Se não houver nenhuma correlação definida com os grupos de compostos utilizados, pode-se utilizar as equações obtidas por KENEGA e GORING (1980) por terem sido obtidas a partir de um grande número de dados.
- c) o composto químico do qual se determinará o  $K_{oc}$  deve ter seus parâmetros dentro das faixas de aplicação tanto dos parâmetros utilizados na regressão ( $K_{ow}$ ,  $s$ , etc.), quanto do  $K_{oc}$  obtido.

Outro fator importante na escolha da equação de regressão refere-se ao coeficiente de correlação ( $r^2$ ).

- Correlação entre  $K_{OC}$  e  $K_{OW}$

O coeficiente de partição octanol-água ( $K_{OW}$ ) é definido como a razão entre a concentração de um composto químico na fase octanol e sua concentração na fase aquosa, em um sistema de duas fases, água e octanol. Segundo LYMAN et al (1990), os valores de  $K_{OW}$  podem variar de  $10^{-3}$  a  $10^7$ , variam pouco com a temperatura ( $0,01 \log K_{OW}$  a  $0,001 \log K_{OW}$  por grau Celsius), e podem ser estimados com um erro médio de  $\pm 0,1 \log K_{OW}$  a  $\pm 0,2 \log K_{OW}$ . Apesar disso, pode-se obter da literatura valores bem diferentes de  $K_{OW}$  para um mesmo composto. SABIJI (1987) encontrou entre 25 compostos estudados, uma variação de 0,5 a 3,3 ordens de grandeza de diferença. KARICKHOFF et al (1979) também encontraram discrepâncias entre valores de  $K_{OW}$  citados na literatura, especialmente para  $K_{OW} > 10^4$ .

O quadro 4.3 mostra diversas correlações entre  $K_{OC}$  e  $K_{OW}$ , segundo vários autores.

- Correlação entre  $K_{OC}$  e  $s$

O valor do coeficiente de partição carbono orgânico/água ( $K_{OC}$ ) pode ser estimado a partir do valor da solubilidade ( $s$ ) de um composto, através de várias equações. Assim como no caso da correlação com o coeficiente de partição octanol-água, deve-se escolher as equações obtidas a partir de compostos da mesma classe ou grupo funcional do composto em questão, além de equações com a melhor correlação possível. O quadro 4.5 apresenta as equações de regressão com as classes de compostos utilizados. No quadro 4.6 aparecem as faixas de aplicação da solubilidade e de  $K_{OC}$ .

Quadro 4.3: Equação de regressão para estimativa de  $K_{oc}$  a partir de  $K_{ow}$ .

Fonte: ampliada a partir de LYMAN et al (1990)

eq. n°	Equação	n	$r_a^2$	classes de compostos	autor
101	$\log K_{oc} = 0,544 \log K_{ow} + 1,377$	45	0,74	grande variedade; maioria pesticidas	1
102	$\log K_{oc} = 0,9371 \log K_{ow} - 0,006$	19	0,95	aromáticos, aromáticos polinucleares, triazinas e herbicidas de dinitroanilina	2
103	$\log K_{oc} = 1,00 \cdot \log K_{ow} - 0,21$	10	1,00	maioria aromáticos e aromáticos polinucleares; dois clorados	3
104	$\log K_{oc} = 0,94 \cdot \log K_{ow} + 0,02$	9	—	herbicidas de dinitroanilina e s-triazinas	4
105	$\log K_{oc} = 1,0291 \log K_{ow} - 0,18$	13	0,91	inseticidas, herbicidas, fungicidas	5
106	$\log K_{oc} = 0,524 \log K_{ow} + 0,855$	30	0,84	fenil-ureas substituidas e alquil-N-fenilcarbamatos	6
107	$\log K_{oc} = 1,00 \cdot \log K_{ow} - 0,317$	22	0,98		7
108	$\log K_{oc} = 0,72 \cdot \log K_{ow} + 0,49$	13	0,95	benzenos e alcanos halogenados ou não	8

Quadro 4.3: continuação

eq. n°	Equação	n	r <sup>2</sup> <sub>a</sub>	classes de compostos	autor
109	$\log K_{oc} = 0,82 \cdot \log K_{ow} + 0,02$	8	0,98	Fenóis clorados	9
110	$\log K_{oc} = 0,904 \log K_{ow} - 0,779$	12	0,99		10
111	$\log K_{oc} = 0,76 \cdot \log K_{ow} + 1,66$	19	0,87	benzenos, bifenilas e alcenos clorados	11

- 1 - KENAGA e GORING (1980)
- 2 - BROWN et al (1980, apud LYMAN et al, 1990)
- 3 - KARICKHOFF et al (1979)
- 4 - BROWN (1979, apud LYMAN et al, 1990)
- 5 - RAO E DAVIDSON (1980, apud LYMAN et al, 1990)
- 6 - BRIGGS (1973)
- 7 - MEANS et al (1980)
- 8 - SCHWARZENBACH e WESTFALL (1981)
- 9 - SCHELLENBERG et al (1984)
- 10 - CHIOU et al (1983)
- 11 - OLIVER (1987)

a) coeficiente de correlação da equação de regressão

b) equação original expressa em termos de  $K_{om}$ , convertida para  $K_{oc}$  através da correlação:  $K_{oc} = 1,724 \cdot K_{om}$ .

Quadro 4.4: informações sobre as equações do quadro 4.3.

Fonte: ampliado a partir de LYMAN et al (1990).

eq. n°	variação dos valores de $K_{ow}$	variação dos valores de $K_{oc}$
101	0,001 a 3700000	9 a 1200000
102	100 a 4000000	100 a 1000000
103	130 a 2200000	80 a 1200000
104	150 a 200000	180 a 31000
105	0,3 a 400000	2 a 250000
106	3 a 2200	10 a 400
108	400 a 52500	b
109	1400 a 1740000	426 a 32900
111	100 a 4000000	100 a 1000000

a) Segundo LYMAN et al (1990)

b) não foi citado

c) a partir dos valores médios

Quadro 4.5: Equações de regressão para estimativa de  $K_{oc}$  a partir da solubilidade.

Fonte: a partir de LYMAN et al (1990).

eq. n°	Equação	n <sup>a</sup>	r <sub>a</sub> <sup>2 b</sup>	classes de compostos	autor
112 <sup>c</sup>	$\log K_{oc} = -0,55 \log S + 3,64$	106	0,71	grande variedade; maioria pesticidas	1
113 <sup>d</sup>	$\log K_{oc} = -0,54 \log S_x + 0,44$	10	0,94	maioria aromáticos e aromáticos polinucleares; dois clorados	2
114 <sup>e</sup>	$\log K_{oc} = -0,557 \log S_m + 3,64$	15	0,99	hidrocarbonetos clorados	3
115	$\log K_{oc} = -0,686 \log S + 4,273$	22	0,93	aromáticos polinucleares substituídos com radicais amino e carboxi	4
116	$\log K_{oc} = -0,729 \log S_m + 4,375$				5

a) número de pares de dados utilizados na correlação

b) coeficiente de correlação da equação de regressão

c) solubilidade em mg/l

d) solubilidade em fração molar

e) solubilidade em  $\mu\text{mol/l}$

Quadro 4.6: informações sobre as equações do quadro 4.5.

Fonte: a partir de LYMAN et al (1990).

eq. n°	variação dos valores da soubilidade	variação dos valores de $K_{oc}$
112	0,00005 a 1000000	0,4 a 1200000
113	0,00005 a 1780	80 a 1200000
114	0,002 a 100000	30 a 380000
115	0,0005 a 8000	0,4 a 1200000

- Correlação entre  $K_{oc}$  e  ${}^1\chi$

A conectividade molecular ( ${}^1\chi$ ) é utilizada para se obter índices topológicos das partes não hidrogenadas de uma molécula. A cada átomo desses é dado um valor  $\delta$ , igual ao número de átomos (não-hidrogenados) que cercam esse átomo. Sendo  $i$  e  $j$  dois átomos adjacentes, teremos o índice de conectividade de 1 ordem ( ${}^1\chi$ ) expresso por:

$${}^1\chi = \sum \frac{1}{\sqrt{\delta_i \delta_j}} \quad (117)$$

SABIJI (1987) encontrou uma boa correlação entre o índice de conectividade de 1 ordem ( ${}^1\chi$ ) e o coeficiente de sorção ( $K_{OH}$ ), para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e halogenados, expressa por:

$$\log K_{OH} = 0,55 \chi^1 + 0,45 \quad (118)$$

com

$$r = 0,973$$

$$\sigma_d = 0,338$$

$$n = 37$$

BAHNICK e DOUCETTE (1988), estudando também a contribuição de compostos não hidrofóbicos, chegaram à relação:

$$\log K_{oc} = 0,53 (\pm 0,04) {}^1\chi - 2,09 (\pm 0,22) \Delta^1\chi^v + 0,64 \quad (119)$$

com

$$r = 0,969$$

$$\sigma_d = 0,34$$

$$n = 56$$

onde:

$\Delta^1\chi^v$  = diferença entre o índice de conectividade da molécula equivalente não polar e da molécula polar.

Uma vez dados os índices de conectividade, pode-se calcular os valores de  $K_{oc}$  com menos probabilidade de erro do que utilizando-se correlações com o coeficiente de partição octanol-água ou solubilidade, visto que esses parâmetros são determinados analiticamente ou por regressão, e contém um erro médio provável. o índice de conectividade, por outro lado, não é um parâmetro empírico, dependendo apenas da estrutura molecular. O quadro 4.7 mostra as faixas de variação do compostos estudadas na regressões.

QUADRO 4.7: Informações sobre as equações 118 e 119

eq.n	variação dos valores de $K_{oc}$
50 <sup>a</sup>	130 a 3500000
51	17 a 1800000

a) utilizada a relação  $K_{oc} = 1,724 K_{om}$

b - Coeficiente de partição resíduo-água ( $K_o$ )

O coeficiente de partição resíduo-água ( $K_o$ ), também chamado de coeficiente de partição óleo-água, é a relação entre a concentração de um composto na fase livre (resíduo) e a concentração desse composto na água. No caso de haver fase livre no solo, ou seja, uma fase líquida que não a aquosa, a relação entre as concentrações de um determinado composto em ambas as fases será determinada através deste coeficiente de partição. Hansch e colaboradores coletaram dados de coeficiente de distribuição de quase 6000 compostos em misturas água-solvente

orgânico, predominando o octanol como solvente orgânico (NOVAK et al, 1987).

Uma das maneiras de se tratar o equilíbrio líquido-líquido é através do coeficiente de partição. Deve-se observar, porém que esse coeficiente varia com a concentração do soluto.

#### 4.3.12 - Solubilidade

A solubilidade de compostos orgânicos é muito importante para modelos de transporte de contaminantes, e na determinação do equilíbrio entre fases do solo. Os valores da solubilidade de um composto, encontrados na literatura são, as vezes, muito discrepantes, principalmente compostos de peso molecular maior e mais hidrofóbicos, ou seja, compostos menos solúveis. Segundo KENAGA e GORING (1980), a variabilidade nos métodos de determinação e condições de medição da solubilidade em água parece tornar-se muito mais importante quando a solubilidade do composto cai para menos de 1 mg/l. Vários fatores afetam os ensaios de solubilidade.

A solubilidade de compostos apolares é pequena na água, dada a grande polaridade da água. Pode-se dizer que solutos polares são dissolvidos em solventes polares, e solutos não-polares são dissolvidos em solventes não polares. Portanto, conforme visto, o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{OW}$ ) pode nos indicar grau de polaridade de um composto.

A escolha do valor da solubilidade adotada, no caso de se encontrar vários valores citados para um determinado composto, pode ser demorada. Normalmente a fonte de referência acompanha o valor citado em tabelas de solubilidade. No caso de discrepâncias, sugere-se analisar as fontes dos dados, com respeito, por exemplo, ao desvio padrão encontrado, números de ensaios, método analítico,

data da publicação, citações do autor sobre outros valores encontrados na literatura, etc.

Caso não se encontre nenhum valor de solubilidade para um determinado composto, existem vários métodos de estimativa, como por exemplo, correlação com o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{OW}$ ), com o coeficiente de sorção  $K_{OC}$ , com o fator de bioconcentração, etc. LYMAN et al (1990) citam que a correlação  $s \times K_{OW}$  é a mais frequentemente utilizada, e apresenta 18 equações do tipo  $\log s^{\pm 1} = a \log K_{OW} + b$ , obtidas por vários autores a partir de correlações com determinados grupos de compostos, variando de 7 a 150 compostos. Essas regressões foram feitas com dados de  $K_{OW}$  obtidos a varias temperaturas, sendo três a 25°C, uma a 20°C, uma com temperatura não especificada e 13 com temperaturas variáveis, geralmente na faixa de 15 a 30°C (LYMAN et al, 1990).

A solubilidade a temperaturas diferentes da temperatura na qual ela foi medida ou estimada pode ser estimada por dois métodos. O primeiro método refere-se à utilização de uma curva de correlação solubilidade x temperatura, caso seja possível. Deve-se cuidar com a utilização desse tipo de correlação para outros compostos, pois a solubilidade de várias substâncias diminui com o aumento da temperatura. LYMAN et al (1990) citam que muitos, se não a maioria dos compostos tornam-se mais solúveis com o aumento da temperatura, porém havendo casos de diminuição, e mesmo de aumento ou diminuição da solubilidade dependendo da faixa de temperatura de aplicação. Caso não seja possível se obter uma equação de regressão, e a solubilidade tenha que ser estimada a temperaturas diferentes de  $\approx 25^{\circ}\text{C}$ , LYMAN et al (1990) recomendam o seguinte método, baseado na correlação da solubilidade com o coeficiente de atividade para diluições infinitas ( $\gamma^{\infty}$ ) em um sistema binário (composto-água, p.ex.).

a) para valores de  $\gamma^\infty$  muito grandes ( $\gamma^\infty > 1000$ ), e se o composto não se dissocia (ou se associa com ele mesmo) em uma quantidade significativa em soluções muito diluídas, uma estimativa razoável da solubilidade pode ser obtida de:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1^\infty} \quad (\text{para } \gamma_1^\infty > 1000)$$

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2^\infty} \quad (\text{para } \gamma_2^\infty > 1000) \quad (120)$$

onde  $x$  é a solubilidade molar

b) para valores de  $\gamma^\infty$  entre 50 e 1000, uma estimativa aceitável pode ser obtido através da equação:

$$(1 - 4x_1 + 3x_1^2) \ln \gamma_1^\infty + (2x_1 - 3x_1^2) \ln \gamma_2^\infty + \ln x_1 - \ln(1 - x_1) = 0 \quad (121)$$

Caso não se tenha ambos  $\gamma_1^\infty$  e  $\gamma_2^\infty$ , e seja provável que  $\gamma_1^\infty \approx \gamma_2^\infty$ , tem se:

$$(1 - 2x_1) \ln \gamma_1^\infty + \ln x_1 - \ln(1 - x_1) = 0 \quad (122)$$

para ( $x_1 < 0,5$ )

As equações 121 e 122 podem ser resolvidas por tentativa e erro. Como tentativa inicial pode-se utilizar  $x_1 = 1 / \gamma_1^\infty$ . Informações mais detalhadas podem ser obtidas em LYMAN et al (1990).

#### 4.3.13 - Atividade

Para se entender o conceito de atividade, deve-se introduzir o conceito de energia livre molar, expressa para um gás ideal como:

$$\varphi = \varphi_{(T)}^{\circ} + RT \ln P \quad (123)$$

onde  $\varphi$  é a energia livre (G) dividida pelo número de moles (n),  $\varphi_{(T)}^{\circ}$  é a energia livre molar à pressão atmosférica e temperatura (T) do gás puro, chamada energia livre molar padrão. No caso de gases reais, essa equação é expressa por:

$$\varphi = \varphi_{(T)}^{\circ} + R.T.\ln f \quad (124)$$

onde f é a fugacidade, que depende não só da pressão, como também da temperatura. No caso de uma mistura de gases ideais, pode-se demonstrar que (CASTELLAN, 1972):

$$\varphi_{ideal} = \varphi_{i(T,P)}^{\circ} + RT \ln y_i \quad (125)$$

onde:

$$\varphi_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (126)$$

$\varphi_i$  = variação da energia livre devido à variação do número de moles do composto i, mantidos o número de moles dos outros compostos ( $n_j$ ) temperatura (T) e pressão (P).  $\varphi_i$  também é chamado de potencial químico do composto i, ou tendência de escape do composto i.

$y_i$  = fração molar do composto i no gás

$\varphi_{i(T,P)}^{\circ}$  = potencial químico do composto i puro à temperatura T e Pressão P.

Do mesmo modo que se expressou o potencial químico em gases reais através de fugacidade, pode-se expressar o potencial químico de uma solução líquida através da seguinte expressão (CASTELLAN, 1972):

$$\varphi_{iL} = \varphi_{(T,P)}^{\circ} + R.T.\ln a_i \quad (127)$$

onde  $a_i$  é a atividade do composto  $i$ .

Para líquidos ideais, tem-se por analogia com a equação 125:

$$\varphi_{ideal} = \varphi_{(T,P)}^{\circ} + R.T.\ln x_i \quad (128)$$

onde  $x_i$  é a fração molar do composto  $i$  na fase líquida.

Portanto:

$$a_i = 1 \quad \text{para} \quad x_i = 1 \quad (129)$$

$$\varphi_i - \varphi_{ideal} = RT \ln \left( \frac{a_i}{x_i} \right) \quad (130)$$

onde:

$$\frac{a_i}{x_i} = \gamma_i = \text{coeficiente de atividade do composto } i$$

Em um sistema em equilíbrio tem-se:

$$\varphi_{iLiq} = \varphi_{iGas}$$

Portanto, considerando-se o gás ideal, tem-se:

$$\varphi_{iL(T,P)}^{\circ} + R.T.\ln a_i = \varphi_{iG((T,P))}^{\circ} + R.T \ln P_i^P \quad (131)$$

onde:

$$P_i^P = \text{pressão parcial do composto } i$$

Para líquidos puros, tem-se:

$$x_i = 1$$

$$a_i = 1$$

$$P_i^P = P_i^V$$

Substituindo na equação 125:

$$\varphi_{iL(T,P)}^{\circ} = \varphi_{iG(T,P)}^{\circ} + R.T.\ln P_i^V \quad (132)$$

Subtraindo-se a equação 132 da equação 131, tem-se:

$$\ln a_i = \ln \left( \frac{P_i^P}{P_i^V} \right)$$

$$a_i = \frac{P_i^P}{P_i^V} \quad (133)$$

Como

$$P_i^P = y_i \cdot P$$

tem-se que:

$$y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^V \quad (134)$$

A formação de fase livre no solo ocorre quando a concentração do composto ultrapassa o limite de solubilidade na água. Para que

não haja formação de fase livre, o potencial químico na solução ( $\varphi_{iS(T,P)}$ ) deve ser menor do que o potencial do composto em fase livre, ou seja, menor do que o potencial do líquido puro ( $\varphi_{i(T,P)}^{\circ}$ ). Portanto:

$$\varphi_{iS(T,P)} < \varphi_{i(T,P)}^{\circ}$$

Substituindo a equação 127, tem-se:

$$\varphi_{i(T,P)}^{\circ} + R.T.\ln a_i < \varphi_{i(T,P)}^{\circ}$$

Portanto, um composto não se apresenta em fase livre quando:

$$\ln a_i < 0$$

$$\gamma_i x_i < 1 \quad (135)$$

A desigualdade apresentada na equação 135 será utilizada para a determinação da presença de fase livre no solo. Para isso considera-se que a fase aquosa está em equilíbrio com as fases gasosa e sólida. é importante observar que o coeficiente de atividade de um composto em uma mistura depende da temperatura, da pressão, e da concentração de cada composto presente nesta fase.

## 4.1 Distribuição entre as Fases Presentes no Solo

### 4.4.1 - Fases Presentes no Solo

O solo natural é um sistema de três fases (sólida, líquida e gasosa), sendo a fase sólida, também chamada de matriz do solo, composta por uma fração orgânica e por uma fração mineral. Compostos orgânicos de origem antropogênica podem estar distribuídos entre as três fases. A concentração dos compostos em cada fase é determinada por suas características e pelas características de cada fase, expressas, por exemplo, pela pressão de vapor, atividade, constante de Henry, solubilidade, coeficiente de sorção, etc.

A maioria dos compostos de interesse para a EVS, ou seja, os compostos voláteis e semi-voláteis, são caracterizados pela fraca polaridade, o que resulta em baixa solubilidade na água. Grande parte dos compostos da gasolina (com exceção do etanol), por exemplo, tem solubilidade menor do que poucas dezenas de miligramas por litro, o que representa frações molares da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$ . Já os compostos orgânicos - clorados voláteis tem normalmente solubilidade maior, porém ainda baixa (da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$ ). Portanto, nos casos de derramamento desses compostos no solo, pode ocorrer a formação de uma nova fase, aqui chamada de fase livre, isto é, uma fase que não esteja nem sorvida na matriz do solo, nem dissolvida na fase aquosa ou gasosa. Do mesmo modo que os compostos orgânicos voláteis tem normalmente baixa solubilidade na água, a solubilidade desta na fase livre é normalmente tão pequena, que pode-se considerar que a fase livre seja formada apenas pelos compostos derramados.

No caso de contaminação do solo por difusão a partir de uma determinada fonte, como por exemplo aterro de resíduos ou água subterrânea, ou por convecção, não é esperada a presença de fase

livre. Também em caso algum deve ocorrer presença de fase livre para compostos cuja temperatura de ebulição seja menor do que a temperatura do solo.

A fase livre, é definida aqui como a fase formada quando no mínimo um composto não satisfaça a desigualdade expressa pela equação 135. É possível que ocorram N fases líquidas presentes no solo. Considera-se, porém, que os compostos formadores do líquido derramado no solo são miscíveis entre si tanto na distribuição original, quanto após o equilíbrio entre as fases do solo, assim como durante o decorrer do tratamento.

Havendo as quatro fases no solo, um composto i estará distribuído entre as fases, de modo que a massa total de i ( $m_i$ ) seja igual à soma da massa desse composto dissolvida na fase aquosa do solo ( $m_{iD}$ ), dissolvida na fase gasosa ( $m_{iG}$ ), sorvida na matriz sólida ( $m_{iMS}$ ), e em fase livre ( $m_{iL}$ ), expressa por:

$$m_i = m_{iD} + m_{iG} + m_{iMS} + m_{iL} \quad (136)$$

A equação acima pode ser expressa analogamente em termos de números de moles do composto i no solo ( $n_i$ ) como:

$$n_i = n_{iD} + n_{iG} + n_{iMS} + n_{iL} \quad (137)$$

O número de moles do composto i presente na fase aquosa ( $n_{iD}$ ) pode ser expresso através de sua fração molar nesta fase ( $x_i$ ), e do número total de moles da fase, ou seja:

$$n_{iD} = x_i (n_A + \sum n_{iD}) = x_i n_D \quad (138)$$

onde:

$x_i$  = fração molar do composto  $i$  na solução aquosa  
[adimensional]

$n_A$  = número de moles de água

$n_D$  = número total de moles da solução

Uma vez que os compostos voláteis tem na maioria dos casos baixa solubilidade, o termo  $\sum n_{iD}$  pode ser desconsiderado na equação 138. Isso significa também que os compostos estão presentes na solução aquosa em uma concentração tão pequena que pode-se considerar o coeficiente de atividade desse compostos na solução aquosa como sendo igual ao coeficiente de atividade em diluição infinita. No caso de todos os compostos presentes terem baixa solubilidade na água, esse coeficiente de atividade será relativo à mistura composto - água.

Havendo um composto no solo em quantidade considerável, cuja solubilidade seja grande, o número de moles na solução aquosa será igual ao número de moles de água mais o número de moles desse composto, chamado de co-solvente. A presença de co-solvente altera a distribuição dos compostos não somente por aumentar o número de moles presentes na solução aquosa, mas principalmente porque o coeficiente de atividade não será mais relativo à mistura água - composto, mas sim à mistura co-solvente - água - composto. A presença de co-solvente leva à diminuição do coeficiente de atividade dos outros compostos. Como consequência, pode-se esperar que, sob as mesmas condições de tratamento, a fase livre desapareça mais cedo devido à presença de co-solvente, assim como a volatilização dos compostos no sistema trifásico seja mais lenta. Dependendo das características do co-solvente, bem como da quantidade presente na solução aquosa, pode ocorrer que a solubilidade dos outros compostos aumente de tal forma que a quantidade destes não seja mais desprezível. Neste caso, não se pode utilizar o coeficiente de atividade em diluição infinita. O

coeficiente de atividade de cada composto depende, então, para uma dada temperatura e pressão, da fração molar de cada composto e da água.

No caso de todos os compostos apresentarem baixa solubilidade, a equação 138 pode ser reduzida a

$$n_{iD} \cong x_i n_A \quad (139)$$

O número de moles do composto  $i$  presentes na fase livre ( $n_{iL}$ ) pode ser expresso pelo produto entre o número total de moles na fase livre ( $n_{tL}$ ) e a fração molar do composto nessa fase ( $Z_i$ ), ou seja:

$$n_{iL} = z_i \cdot n_{tL} \quad (140)$$

O número moles do composto  $i$  sorvidos na matriz sólida ( $n_{ims}$ ) é obtido a partir do coeficiente de sorção ( $K_{di}$ ), definido como:

$$K_{di} = \frac{\frac{m_{ims}}{m_{tms}}}{\frac{m_{iD}}{V_D}} \quad \left[ \frac{\bar{o}\mu\text{g/g}}{\mu\text{g/mL}} \right] \quad (141)$$

onde:

$m_{tms}$  = massa de matriz sólida

$V_D$  = volume da solução aquosa

$$\frac{m_{ims}}{m_{tms}} = K_{di} \frac{m_{iD}}{V_D} \quad (142)$$

$$\frac{m_{ims}}{m_{tms} \cdot M_w_i} = K_{di} \frac{m_{iD}}{V_D \cdot M_w_i} \quad (143)$$

onde:

$M_{wi}$  = peso molecular do composto i [g/mol]

$$n_{ims} = K_{di} \cdot m_{tms} \cdot \frac{n_{iD}}{V_D} \quad (144)$$

A densidade da solução aquosa ( $\rho_D$ ) é igual à razão entre a massa total de compostos presentes na fase dissolvida ( $m_D$ ) e o volume dessa fase ( $V_D$ ), ou seja:

$$\rho_D = \frac{m_D}{V_D} \quad (145)$$

Substituindo-se na equação 144, tem-se:

$$n_{ims} = K_{Di} \cdot m_{tms} \cdot \frac{n_{iD}}{m_D} \rho_D \quad (146)$$

$$n_{ims} = K_{Di} \cdot m_{tms} \cdot \frac{n_{iD}}{n_D} \frac{\rho_D}{Mw_D} \quad (147)$$

onde  $Mw_D$  é o peso molecular médio da solução aquosa. As mesmas considerações expostas na definição da fase aquosa são aplicadas neste caso. Na ausência de compostos com solubilidade elevada, o peso molecular e a densidade da solução aquosa pode ser considerada igual à densidade e peso molecular da água, sendo a equação acima expressa por

$$n_{ims} = K_{Di} \cdot m_{tms} \cdot x_i \cdot \frac{\rho_A}{Mw_A} \quad (148)$$

onde o índice A refere-se à água.

Havendo compostos cuja solubilidade seja consideravelmente elevada, pode-se calcular de maneira aproximada o peso molecular da solução aquosa, considerando-se que a mistura tenha comportamento ideal, ou seja, que o volume da mistura seja igual à

soma dos volumes dos compostos puros. Neste caso tem-se

$$m_D = n_A \cdot Mw_A + \sum n_{iD} \cdot Mw_i \quad (149)$$

$$V_D = \frac{n_A \cdot Mw_A}{\rho_A} + \sum \frac{n_{iD} \cdot Mw_i}{\rho_i} \quad (150)$$

$$\rho_D = \frac{n_A \cdot Mw_A + \sum (n_{iD} \cdot Mw_i)}{\frac{n_A \cdot Mw_A}{\rho_A} + \sum \frac{n_{iD} \cdot Mw_i}{\rho_i}} \quad (151)$$

$$Mw_D = \frac{n_A \cdot Mw_A + \sum (n_{iD} \cdot Mw_i)}{n_A + \sum n_{iD}} \quad (152)$$

$$n_{ims} = K_{Di} \cdot m_{tms} \cdot x_i \frac{n_A + \sum n_{iD}}{\frac{n_A \cdot Mw_A}{\rho_A} + \sum \frac{n_{iD} \cdot Mw_i}{\rho_i}} \quad (153)$$

Finalmente, o número de moles do composto  $i$  na fase gasosa pode ser expresso pelo produto entre a fração molar desse composto na fase gasosa ( $y_i$ ) e o número total de moles presentes nessa fase ( $n_G$ ), ou seja:

$$n_{iG} = y_i \cdot n_G \quad (154)$$

Considerando-se que o gás do solo apresenta-se nas CNTP, podemos considerá-lo como um gás ideal. Utilizando-se a equação de estado para gases reais, tem-se:

$$n_G = \frac{P \cdot V_G}{R \cdot T} \quad (155)$$

onde:

$P$  = pressão do gás no solo [atm]

$V_G$  = volume do solo ocupado pelo gás [ $\text{cm}^3$ ]

$R$  = constante dos gases  $\left( 82.057 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$

$T$  = temperatura do gás [K]

Sabe-se que a pressão parcial de um composto  $i$  ( $P_i^P$ ), numa mistura ideal de gases ideais, é igual ao produto de sua fração molecular ( $y_i$ ) pela pressão total, ou seja:

$$P_i^P = y_i \cdot P \quad (156)$$

Multiplicando-se a fração molar do composto  $i$  na fase gasosa ( $y_i$ ) em ambos os lados da equação 91, tem-se:

$$n_{iG} = \frac{P_i^P \cdot V_G}{R \cdot T} \quad (157)$$

#### 4.4.2 - Equilíbrio entre Fases

Um composto volátil em equilíbrio na fase aquosa e gasosa tem o mesmo potencial químico em ambas as fases. Considerando o sistema de atividades racionais, tem-se

$$\varphi_{iL} = \varphi_{iL}^0 + RT \ln a_i \quad (158)$$

$$\varphi_{iG} = \varphi_{iG}^0 + RT \ln f_i \quad (159)$$

onde  $a_i$  é a atividade e  $f_i$  é a fugacidade do composto  $i$ . Considerando-se que a fugacidade do composto  $i$  na fase gasosa seja igual à fugacidade deste composto puro como vapor multiplicado pela sua fração molar na fase gasosa, e que essa fugacidade do composto puro seja igual a de um gás ideal com pressão  $P$ , a equação torna-se

$$\varphi_{iG} = \varphi_{iG}^0 + R.T.\ln P_i^P \quad (160)$$

onde  $P_i^P$  é a pressão parcial do composto i.

Para um líquido puro, tem-se a atividade igual a um, e a fugacidade na fase gasosa pode ser considerada igual à pressão de vapor  $P_i^V$ , ou seja

$$\varphi_{iL}^0 = \varphi_{iG}^0 + R.T.\ln P_i^V \quad (161)$$

Substituindo-se, tem-se

$$\varphi_{iG}^0 + R.T.\ln P_i^V + RT \ln a_i = \varphi_{iG}^0 + R.T.\ln P_i^P \quad (162)$$

$$P_i^P = a_i \cdot P_i^V \quad (163)$$

No sistema de atividade racional, o coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) multiplicado pela fração molar do composto na fase líquida ( $x_i$ ) é igual à atividade, levando a equação acima à seguinte forma:

$$P_i^P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^V \quad (164)$$

Portanto:

$$n_{iG} = \gamma_i \cdot x_i \cdot \frac{P_i^V V_G}{R T} \quad (165)$$

Na descrição quantitativa da extração de vapores do solo, o parâmetro a ser determinado é a atividade do composto na fase líquida, que varia para cada condição de equilíbrio.

No caso de não haver fase livre presente no solo, a equação 137 pode ser expressa por

$$n_i = x_i (n_A + \sum n_{iD}) + \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^v \frac{V_G}{R.T} + K_{Di} \cdot m_{tms} \cdot x_i \frac{\rho_D}{Mw_D} \quad (166)$$

A presença de fase livre pode ser verificada através da equação 135. Em um sistema de n compostos, quando no mínimo um deles apresentar a atividade maior do que um, haverá presença de fase livre, e todos os compostos estarão presentes nesta fase em uma concentração tal que os potenciais químicos nas fases gasosa, aquosa, e livre estejam em equilíbrio. Portanto a presença de fase livre é verificada através da seguinte equação:

$$\gamma_i^D x_i = \frac{n_i}{\frac{n_A + \sum n_{iD}}{\gamma_i} + \frac{P_i^v \cdot V_G}{R.T} + \frac{K_{di}}{\gamma_i} m_{tms} \frac{\rho_o}{Mw_D}} \quad (167)$$

O coeficiente de atividade do composto i na solução aquosa depende, além da temperatura e pressão, da fração molar de cada composto nesta fase. No caso de todos os compostos apresentarem baixa solubilidade, a solução é facilmente encontrada por substituição direta, onde o coeficiente de atividade em diluição infinita ( $\gamma_i^{D\infty}$ ) pode ser considerado igual ao inverso da solubilidade molar (LYMAN et al, 1990).

No caso de haver um co-solvente na fase aquosa, cuja concentração permita que a fração molar dos outros compostos ainda possa ser desconsiderada, então o coeficiente de atividade desses compostos será função das frações molares da água e do co-solvente. Relativamente poucos trabalhos sobre o efeito de co-solventes hidrofílicos foram publicados (AL-ZOOBI et al, 1990). No caso de sistemas fracamente não-ideais, a diferença entre os vários tipos de equações que descrevem a dependência do excesso da

energia de Gibbs em relação à composição é muito pequena e se aproxima de zero quando o sistema se aproxima da idealidade (NOVÁK et al, 1987). Esse princípio é utilizado por YALKOWSKI e ROSEMAN (1981, apud MUNZ e ROBERTS, 1987), ao considerar a constante de Henry de um soluto apolar (hidrofóbico) na presença de co-solvente igual à combinação linear das constantes de Henry relativas ao co-solvente e à água. Esse princípio pode ser estendido ao coeficiente de atividade do hidrocarboneto na mistura ( $\gamma_{HC}^{m\infty}$ ), a partir dos coeficientes de atividade em relação à água ( $\gamma_{HC}^{A\infty}$ ) e ao co-solvente ( $\gamma_{HC}^{CS\infty}$ ), dada a fração do co-solvente ( $x_{CS}$ ):

$$\ln \gamma_{HC}^{m\infty} = x_{CS} \cdot \ln \gamma_{HC}^{CS\infty} + (1 - x_{CS}) \cdot \ln \gamma_{HC}^{A\infty} \quad (168)$$

$$\ln \left[ \frac{\gamma_{HC}^{m\infty}}{\gamma_{HC}^{A\infty}} \right] = x_{CS} \ln \left[ \frac{\gamma_{HC}^{CS\infty}}{\gamma_{HC}^{A\infty}} \right] \quad (169)$$

Não havendo fase livre, a fração molar do co-solvente, necessária para se determinar tanto o efeito deste sobre os solutos quanto sua fração molar na fase gasosa (equação 156), pode ser determinada pela equação

$$n_{CSD} = \frac{n_{CS}}{1 + \frac{\gamma_{CS}^D \cdot P_{CS}^V \cdot V_G}{(n_A + n_{CSD}) R \cdot T} + \frac{K_{Di} m_{tms}}{\left( \frac{n_A \cdot MW_A}{\rho_A} + \frac{n_{CSD} \cdot MW_{CS}}{\rho_{CS}} \right)}} \quad (170)$$

O coeficiente de atividade do co-solvente pode ser calculado, por exemplo, pela equação de van Laar (PRAUSNITZ, 1969), qual seja:

$$\ln \gamma_{CS} = \ln \gamma_{CS}^{\infty} \left( 1 + \frac{x_{CS} \cdot \ln \gamma_{CS}^{A\infty}}{(1 - x_{CS}) \ln \gamma_A^{CS\infty}} \right)^{-2} \quad (171)$$

Outras equações como a de Wilson, Margules, NRLT, UNIFAC, etc. podem ser também usadas, apresentando inclusive vantagens em muitas situações em relação à equação de van Laar. A escolha dessa equação é baseada na consideração de que a mistura co-solvente - água não tem um desvio da idealidade muito grande, ou que o desvio da idealidade não seja muito assimétrico. Nesses casos a equação de van Laar apresenta a vantagem da simplicidade matemática em relação a outras equações, sem deixar de ser uma boa representação da variação do coeficiente de atividade em relação à composição.

Na presença de fase livre ocorre a distribuição do co-solvente entre as fases líquida segundo um coeficiente de partição ( $K_{CS}$ ) definido por

$$K_{CS} = \frac{x_{CS}}{z_{CS}} \quad (172)$$

onde  $x_{CS}$  e  $z_{CS}$  são as frações molares do co-solvente respectivamente nas fases aquosa e livre. As atividades do co-solvente em ambas as fases devem ser iguais em condição de equilíbrio, o que é expresso por

$$\gamma_{CS}^A \cdot x_{CS} = \gamma_{CS}^{FL} \cdot z_{CS} \quad (173)$$

Considerando-se a presença de apenas um hidrocarboneto e o co-solvente na fase livre, e utilizando-se novamente a equação de van Laar, tem-se

$$\ln \gamma_{CS}^{FL} = \ln \gamma_{CS}^{FL\infty} \left( 1 + \frac{z_{CS} \cdot \ln \gamma_{CS}^{FL\infty}}{(1 - z_{CS}) \ln \gamma_{HC}^{FL\infty}} \right)^{-2} \quad (174)$$

Sendo a fase livre formada por uma mistura ternária, a equação de van Laar torna-se (PRAUSNITZ, 1969):

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 \cdot A_{12} \left( \frac{A_{21}}{A_{12}} \right) + x_3^2 \cdot A_{13} \left( \frac{A_{31}}{A_{13}} \right) + x_2 x_3 \frac{A_{21}}{A_{12}} \frac{A_{31}}{A_{13}} \left( A_{12} + A_{13} - A_{32} \frac{A_{13}}{A_{31}} \right)}{\left( x_1 + x_2 \frac{A_{21}}{A_{12}} + x_3 \frac{A_{31}}{A_{13}} \right)^2} \quad (175)$$

onde  $A_{ij}$  são constantes binárias iguais ao logaritmo do coeficiente de atividade em diluição infinita.

Uma das desvantagens da equação acima é que as constantes binárias não podem ser descritas independentemente (HEIDEMANN e MANDHANE, 1975, apud NOVAK et al, 1987), devendo obedecer à seguinte relação:

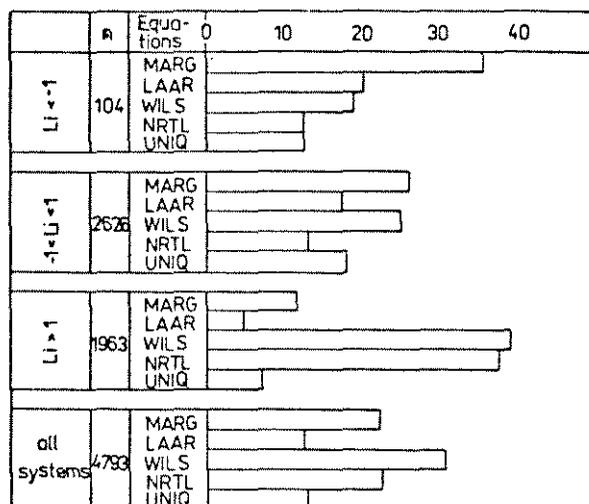
$$\frac{A_{ij}}{A_{ji}} = \left( \frac{A_{ik}}{A_{ki}} \right) \left( \frac{A_{kj}}{A_{jk}} \right) \quad (176)$$

A utilização da equação de van Laar na determinação do equilíbrio líquido - líquido é uma simplificação que pode ser modificada. Devido ao fato dos compostos voláteis em solução aquosa formarem normalmente sistemas fortemente não-ideais, existem discrepâncias entre os vários tipos de equação que descrevam a dependência do coeficiente de atividade com a composição da mistura. Um dos métodos de estimativa do coeficiente de atividade que parece estar entre os mais utilizados é o UNIFAC (UNIQUAC Functional - Group Activity Coefficients). MUNZ e ROBERTS

(1987) utilizaram o UNIFAC na determinação do efeito de co-solventes na constante de Henry de solutos orgâno-halogenados, concluindo que o modelo é conservador, uma vez que os efeitos de diminuição da constante de Henry previstos foram maiores do que os observados. Para baixas frações molares de co-solventes e solutos infinitamente diluídos, as previsões do UNIFAC foram bem razoáveis. As concentrações de co-solventes, nas quais foi observado o efeito sobre a constante de Henry dos solutos, foram relativamente altas ( $x_{cs} > 5 \times 10^{-3}$  ou  $c_{cs} > 10$  g/l), e segundo os autores não é provável que essas situações sejam encontradas na prática nos casos de tratamento d'água.

A determinação dos coeficientes de atividade de um soluto na presença de co-solvente pode ser feita também através de correlações com curvas obtidas experimentalmente, conforme sugerem EL-ZOOBI et al (1990). Também neste caso os autores utilizam o UNIQUAC, porém apenas na determinação do coeficiente de partição do co-solvente (etanol). A determinação da partição do metanol por esse método não foi satisfatória, o que de certa forma poderia-se prever. O quadro 4.8 representa uma avaliação do sucesso das equações mais empregadas na correlação do equilíbrio vapor - líquido, baseada nos primeiros oito volumes da obra de Gmehling e Onken (NOVAK et al, 1987).

Conforme mostra o quadro 4.8, as equações de Wilson e NRTL apresentam os melhores resultados para sistemas fortemente não-ideais ( $L_i = \ln \gamma^{\infty} > 1$ ). Como a equação de Wilson não descreve sistemas heterogêneos, as estatísticas não incluíram estes casos, o que desfavorece essa equação. Portanto, a probabilidade de sucesso da equação de Wilson é ainda maior (NOVAK et al, 1987).



Quadro 4.8: Sucesso relativo das equações mais empregadas na determinação equilíbrio líquido-líquido (NOVAK et al, 1987).

Segundo PRAUSNITZ (1969), a equação de Wilson é particularmente útil para sistemas altamente assimétricos, como soluções de compostos associados ou polares (álcool, p. ex.) em solventes não-polares. Nestes casos, a equação de van Laar geralmente não é adequada. Em sistemas com um desvio da idealidade não muito grande ou não muito assimétricos, a equação de Wilson também apresenta bons resultados, porém não muitas vantagens em relação à de van Laar.

A fim de se utilizar a equação de Wilson em sistemas heterogêneos, várias modificações foram introduzidas (NOVAK et al, 1987). O ASOG (Analytical Solution Of Groups), outro método de contribuição de grupos além do UNIFAC, é baseado na equação de Wilson, e pode ser utilizado em sistemas heterogêneos (NOVAK et al, 1987). A determinação do equilíbrio entre fases através desse método parece ser especialmente boa para sistemas contendo álcoois, cetonas, hidrocarbonetos e ésteres com água, ao contrário de sistemas contendo ácido.

Constatada a presença de fase livre, o número total de moles de um composto  $i$  é dado por:

$$n_i = x_i (n_A + \sum n_{iD}) + \gamma_i \cdot x_i \frac{P_i^V \cdot V_G}{R \cdot T} - K_{Di} \cdot m_{tms} x_i \frac{\rho_D}{Mw_D} + z_i \cdot n_{FL} \quad (177)$$

Em condições de equilíbrio, as atividades dos compostos nas fases livre e aquosa devem ser iguais, o que é expresso por:

$$a_i^D = \gamma_i^D \cdot x_i = \gamma_i^{FL} \cdot z_i = a_i^{FL} \quad (178)$$

Substituindo-se na equação 177, tem-se

$$z_i = \frac{n_i}{\frac{\gamma_i^{FL}}{\gamma_i^D} (n_A + \sum n_{iD}) + \gamma_i^{FL} \frac{P_i^V \cdot V_G}{R \cdot T} + \frac{\gamma_i^{FL}}{\gamma_i^D} K_{Di} \cdot m_{tms} \frac{\rho_D}{Mw_D} + n_{FL}} \quad (179)$$

Essa equação é baseada no coeficiente de partição água-fase livre ( $K_i$ ), representado pela razão dos coeficientes de atividade, bem como no equilíbrio com a fase gasosa, representado pelo coeficiente de atividade do composto na fase livre.

## 5. Modelagem da Extração de Vapores do Solo

### 5.1 - Descrição do Modelo de Extração de Vapores do Solo

Devido ao grande número de variáveis que afetam o desempenho do processo de extração de vapores do solo, e da não linearidade das equações que descrevem a distribuição dos compostos no solo, e conseqüentemente a extração destes, desenvolveu-se um modelo numérico simplificado que simula a extração dos vapores do solo. Dadas as simplificações que envolvem esse modelo, o objetivo fundamental torna-se a avaliação da importância relativa entre os parâmetros envolvidos no processo. Além disso, pode-se por comparação estimar o desempenho da EVS para vários compostos, e nos casos em que as condições de aplicação do processo assemelharem-se às considerações do modelo, pode-se estimar quantitativamente o desempenho do processo.

Os compostos presentes no solo estão sujeitos a um fluxo na direção vertical, tanto difusivo quanto convectivo. As perdas por volatilização podem ser consideráveis em solos arenosos, os quais são os mais adequados para a aplicação da EVS. Uma das medidas de remediação adotadas no caso de derramamento de compostos voláteis no solo é a cobertura do local, a qual diminui ou impede a volatilização e a lixiviação dos compostos. O modelo considera que não ocorrem perdas deste tipo. As razões que justificam essa consideração são, além da cobertura superficial, também o fato de que, devido ao gradiente de pressão, deve ocorrer fluxo advectivo no sentido oposto ao da volatilização, que próximo ao poço de extração pode ser maior do que as perdas por volatilização. Além disso, conforme já citado, o coeficiente de permeabilidade no sentido vertical é normalmente algumas vezes menor do que no sentido horizontal. Portanto, considera-se o fluxo advectivo muito maior do que os fluxos difusional e convectivo. Em termos práticos essa consideração será tanto mais verdadeira quanto maior for o

fluxo advectivo nas fronteiras da pluma de contaminação (supondo o poço de extração dentro da pluma).

Outro fator de grande importância é a degradação química e biológica dos compostos no solo. JURY et al (1990) apresenta valores estimados de meia-vida de 35 compostos considerando uma degradação de primeira ordem com taxa de degradação constante. Uma vez que a EVS aumenta consideravelmente a aeração do solo, pode-se supor que uma parcela significativa dos compostos possa ser degradada biologicamente. A incorporação de uma parcela de degradação no modelo é muito simples, uma vez conhecidas as taxas e o mecanismo de degradação. O objetivo do modelo, porém é apresentar o desempenho da EVS.

Outras importantes simplificações adotadas são a distribuição uniforme dos compostos na zona contaminada, e temperatura e umidade do solo constantes. A consideração de que a umidade é variável pode também ser muito facilmente incorporada ao modelo, uma vez conhecida uma a lei de variação dessa umidade. O mesmo ocorre com a temperatura, uma vez que a variação dos parâmetros em função desta é conhecida. Do mesmo modo que a umidade, necessitaria-se uma lei de variação da temperatura em função do tempo.

Dadas as simplificações supra-citadas, a taxa de variação do número de moles dos compostos no solo é igual à vazão molar no poço de extração ( $Q_M$ ), ou seja:

$$-\frac{dn_i}{dt} = Q_M \quad (180)$$

A vazão molar ( $Q_M$ ) é igual à vazão volumétrica ( $Q$ ) multiplicada pela concentração molar do gás:

$$Q_M = C_{G1} \cdot Q \quad (181)$$

onde

$$\begin{aligned} C_{Gi} &= \text{concentração molar do gás (mol.m}^3\text{)} \\ Q &= \text{vazão volumétrica (m}^3\text{.s}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

Utilizando-se a equação de estado para gases reais, tem-se

$$C_{Gi} = \frac{n_{iG}}{V_G} = \frac{P_i^P}{R.T} \quad (182)$$

Conforme se pode observar, a extração de vapores depende do número de moles da fase gasosa do solo, variável para condição de equilíbrio. Substituindo-se a equação 157 e 182 em 180, tem-se

$$\frac{dn_i}{dt} = - Q \cdot \frac{\gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^V}{R.T} \quad (183)$$

A equação acima é resolvida numericamente para cada intervalo de tempo ( $\Delta t$ ), da seguinte forma:

$$n_{i(t+\Delta t)} = n_{i(t)} - \frac{Q \cdot \Delta t}{R.T} \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^V \quad (184)$$

No caso de N compostos, todos com baixa solubilidade na água, considera-se comportamento ideal na fase livre (caso haja), formada apenas pelos compostos, como sugerem JOHNSON et al (1990), e o coeficiente de atividade dos compostos na água como sendo igual ao coeficiente de atividade em diluição infinita. A presença de fase livre é verificada através da equação 167. Havendo fase livre, arbitra-se um valor para o número total de moles nesta fase ( $n_{FL}$ ) e resolve-se as N equações (equação 179) sujeitas à condição  $\sum Z_i = 1$ . Neste sistema de equações os coeficientes de atividade dos compostos na fase livre ( $\gamma_i^{FL}$ ) são iguais a um. A resolução por tentativa e erro é feita adotando-se como intervalos de escolha do número total de moles na fase livre, o número total de moles dos

compostos no solo ( $\sum n_i$ ) e zero, e como valor inicial a média desses valores.

Para cada intervalo de tempo é calculado o número total de moles de cada composto, e a partir destes valores, a nova condição de equilíbrio. O número de moles da água, ou seja, a umidade do solo, é considerada constante, assim como a temperatura. O volume ocupado pelos gases é calculado como sendo igual ao volume total de poros menos o volume ocupado pela água menos o volume ocupado pelos compostos, e portanto, varia com o tempo. A equação utilizada considera que o volume ocupado pelos compostos é igual à soma dos produtos dos volumes molares pelo número de moles dos compostos, considerando-se uma mistura ideal, ou seja,

$$V_C = \eta_T \cdot V_{\text{solo}} - h \cdot \frac{m_{\text{tms}}}{\rho_A} - \sum \frac{n_i \cdot Wm_i}{\rho_i} \quad (185)$$

Na presença de co-solvente, o modelo exige dados adicionais, que são os coeficientes de atividade em diluição infinita dos compostos em relação ao co-solvente e do co-solvente em relação aos compostos, além da água em relação ao co-solvente. A resolução para um co-solvente e  $N - 1$  compostos segue o fluxograma apresentado na figura 5.1. O problema consiste em determinar-se a fração molar do co-solvente na solução aquosa, o que, no caso de haver fase livre, dependerá do coeficiente de partição. A partir dessa determinação, calcula-se os coeficientes de partição dos compostos, bem como seus coeficientes de atividade.

A solução das equações não-lineares é obtida do seguinte modo: adota-se um valor do número de moles do co-solvente na fase aquosa ( $n_{CS}^A$ ), calculando-se a respectiva fração molar na fase aquosa ( $x_{CS}^A$ ). Utilizando-se a equação de van Laar para misturas binárias (equação 171), calcula-se o coeficiente de atividade do

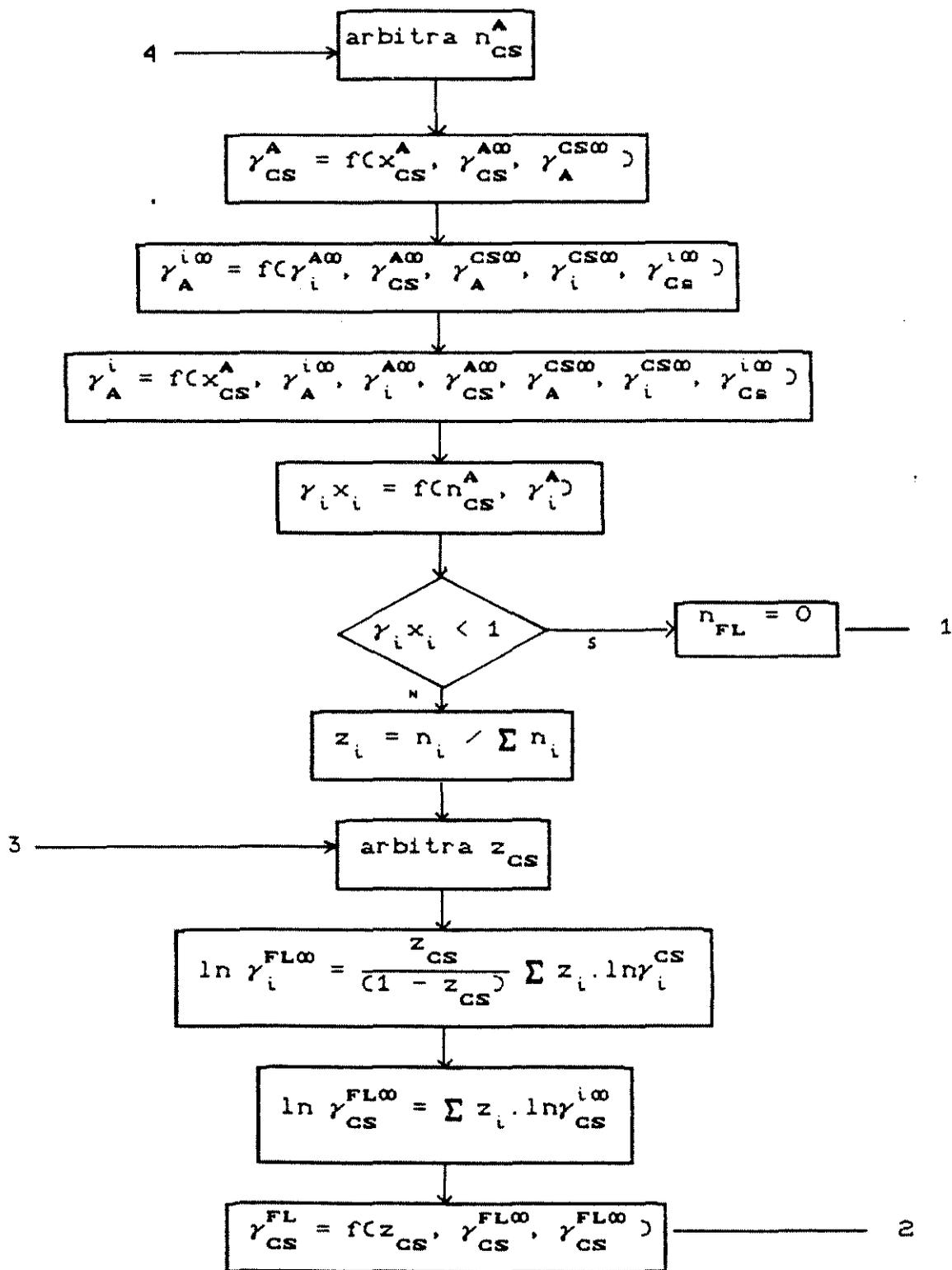


Figura 5.1: Fluxograma do modelo EVS para um co-solvente e N - 1 compostos.

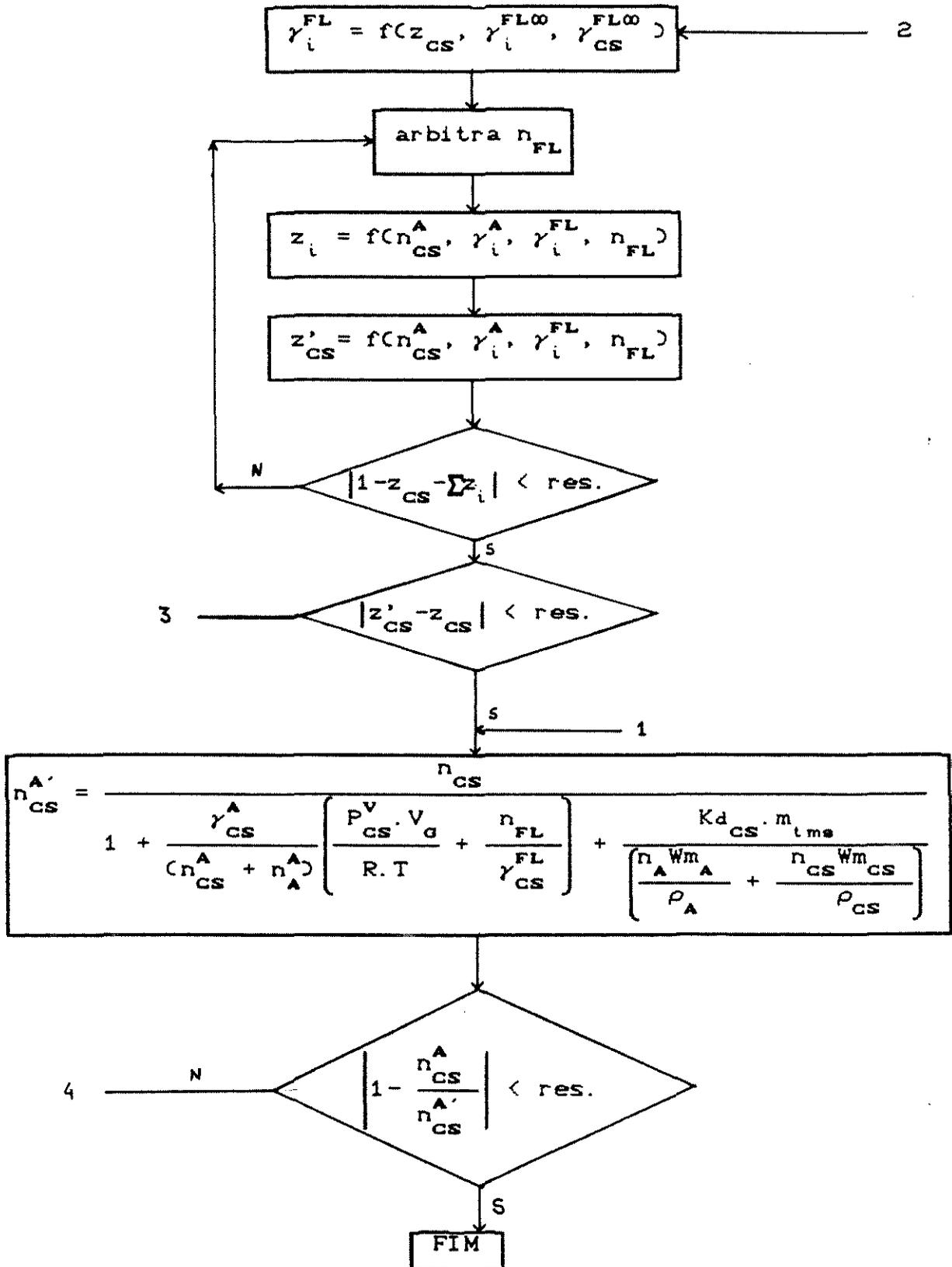


Figura 5.1: continuação

co-solvente na fase aquosa. Os coeficientes de atividade dos outros compostos na água é calculado considerando-se que estes são pouco solúveis na água, e que o co-solvente tem uma fração molar relativamente baixa. Assim, considera-se esses coeficientes como sendo os coeficientes de atividade em diluição infinita, calculados pela equação de van Laar para misturas ternárias (equação 175), onde  $x_1 = 0$  é a fração molar do composto, e  $x_2$  e  $x_3$  referem-se à água e ao co-solvente. Calculados os valores de  $\gamma_{CS}^D$  e  $\gamma_i^{D\infty}$ , e com o valor arbitrado de  $n_{CS}^D$ , testa-se a presença de fase livre através da equação 167. Se todos os valores de  $\gamma_i^D \cdot x_i$  forem menores do que um, não há fase livre, e o número de moles do co-solvente na fase aquosa é determinado pela seguinte equação:

$$n_{CS}^{D'} = \frac{n_{CS}}{1 + \frac{\gamma_{CS}^D}{(n_A + n_{CS}^D)} \frac{P_{CS}^V \cdot V_G}{R \cdot T} + \frac{K_{dCS} \cdot m_{tms}}{\left( \frac{n_A \cdot Mw_A}{\rho_A} + \frac{n_{CS} \cdot Mw_{CS}}{\rho_{CS}} \right)}} \quad (186)$$

O valor de  $n_{CS}^{D'}$  é substituído no início do procedimento, até que o valor adotado seja próximo ou igual ao valor calculado. Adotou-se o método de Wegstein para acelerar a convergência, conforme descrito por FRANKS (1972).

Se algum produto  $\gamma_i^A x_i$  superior a um, o procedimento adotado é outro: o coeficiente de atividade de cada composto é função da fração molar dos compostos na fase livre. A simplificação adotada quando tratou-se de misturas sem co-solvente, de que os solutos tem comportamento ideal na fase livre, é baseado nas características semelhantes destes compostos. Seguindo este critério, considerou-se que estes compostos formam um "pseudo-composto", de modo que a fase livre é tratada como uma mistura binária na determinação do coeficiente de atividade. Uma

outra possibilidade seria agrupar estes compostos em um maior número de grupos, tratando então a fase livre como uma mistura binária, ternária, quaternária, etc. baseado em algum critério estatístico de não idealidade entre grupos. A inclusão deste procedimento seria recomendada somente após a validação do modelo tal qual se apresenta, utilizando-se compostos de mesmas características.

O tratamento da fase livre como mistura binária é feita através da determinação do logaritmo dos coeficientes de atividade em diluição infinita do co-solvente e do "pseudo-composto", calculados através de combinação linear de cada composto em relação ao co-solvente, e vice-versa, ou seja:

$$\ln \gamma_{PC}^{FL\infty} = \frac{\sum z_i \cdot \ln \gamma_i^{CS\infty}}{(1 - z_{CS})} \quad (187)$$

$$\ln \gamma_{CS}^{FL\infty} = \frac{\sum z_i \cdot \ln \gamma_{CS}^{i\infty}}{(1 - z_{CS})} \quad (188)$$

Inicialmente arbitra-se os valores das frações molares dos solutos e do co-solvente. Como estimativa inicial adotou-se a fração molar dos compostos na fase livre igual à fração molar dos compostos no solo. Utilizando-se novamente a equação de van Laar (equação 174), calcula-se os coeficientes de atividade do co-solvente na concentração  $z_{CS}$  e do pseudo-composto na concentração  $1 - z_{CS}$ . Com estes valores, utiliza-se o mesmo procedimento já descrito na determinação do número total de moles na fase livre. Neste caso, os valores de  $z_i$  determinados pela equação 179 devem ser todos iguais ou próximos aos adotados. Caso não o sejam, utiliza-se novamente a aproximação sucessiva e o método de Wegstein.

Uma vez determinados todos os coeficientes de atividade e frações molares, bem como o número total de moles na fase livre ( $n_{FL}$ ), calcula-se o número total de moles do co-solvente na fase aquosa através da equação

$$n_{CS}^{D'} = \frac{n_{CS}}{1 + \frac{\gamma_{CS}^D}{(n_A + n_{CS}^D)} \left( \frac{P_{CS}^V \cdot V_G}{R \cdot T} + \frac{n_{FL}}{\gamma_{CS}^{FL}} \right) + \frac{K_{dCS} \cdot m_{tms}}{\left( \frac{n_A \cdot Mw_A}{\rho_A} + \frac{n_{CS} \cdot Mw_{CS}}{\rho_{CS}} \right)}} \quad (189)$$

Novamente utiliza-se a aproximação sucessiva e o método de Wegstein, até que o valor de  $n_{CS}$  adotado seja igual ao calculado.

A entrada de dados foi dividida em quatro partes: dados do solo, dados do tratamento, dados da contaminação e dados dos compostos. Para facilitar a utilização foram instaladas algumas rotinas, como teste de consistência das respostas e apresentação de dados. Na apresentação de dados foram desenvolvidas subrotinas para adição e subtração de compostos, bem como alteração de fração mássica ou molar ou correção de qualquer parâmetro de entrada. As subrotinas de correção/alteração foram, dentro do possível, desenvolvidas em módulos, a fim de facilitar alterações.

A resolução da equação diferencial pode ser feita através de três métodos: Euler (1ª ordem), Runge-Kutta de segunda ordem e Runge-Kutta de quarta ordem. O número de vezes que o equilíbrio entre fases é determinado é igual à ordem da resolução da equação diferencial, para cada intervalo de integração. Por outro lado, o número de iterações é inversamente proporcional à ordem da equação diferencial. O intervalo de integração deve obedecer a um compromisso entre precisão e tempo de resolução. O modelo possibilita a escolha de uma entre três opções: intervalo de integração constante, intervalo de integração progressivo e método

implícito de variação do intervalo de integração.

O intervalo de integração progressivo é calculado a partir de um fator de progressão ( $F'$ ) maior do que um, e de um determinado número de iterações (NP). O quadro 5.1 mostra os intervalos iniciais e finais de integração para alguns fatores de progressão.

Quadro 5.1: Fatores de integração, número de iterações, intervalos final e inicial de integração.

$F'$	NP	$\frac{t_{\max}}{NP} \Delta t_{\text{inicial}}$	$\frac{t_{\max}}{NP} \Delta t_{\text{final}}$
1,05	400	$6,688 \times 10^{-8}$	19,048
1,01	400	$7,615 \times 10^{-2}$	4,036
1,02	400	$2,905 \times 10^{-3}$	7,846
1,005	400	0,315	2,3033
1,005	800	$7,539 \times 10^{-2}$	3,877
1,007	800	$2,120 \times 10^{-2}$	5
1,008	800	$1,093 \times 10^{-2}$	6
1,002	1600	0,136	3,4
1,003	1600	$4,012 \times 10^{-2}$	5

Para calcular-se o intervalo de tempo utilizado em cada intervalo de integração, desenvolveu-se uma subrotina que, a partir do número de iterações (NP) e do fator de progressão ( $F'$ ), calcula o valor da seguinte somatória:

$$E = \sum_{i=1}^{NP} F'^{(i-1)} \quad (190)$$

Dado o tempo de aplicação do processo ( $t_{\max}$ ), calcula-se o incremento de tempo inicial ( $\Delta t_1$ ), através da equação

$$\Delta t_1 = \frac{t_{\max}}{E} \quad (191)$$

O incremento de tempo utilizado nas iterações subsequentes ( $\Delta t_j$ ) é calculado então pela equação:

$$\Delta t_i = \Delta t_1 \cdot F'^{(i-1)} \quad (192)$$

sendo que  $i$  representa o número da iteração, que varia de 1 a NP. Finalmente, o tempo de aplicação  $t_i$  relativo à  $i$ -ésima iteração é calculado por:

$$t_i = t_{i-1} + \Delta t_i \quad (193)$$

onde  $t_0 = 0$ .

O método implícito de variação do intervalo de integração tem a vantagem de verificar a precisão da integração, e a desvantagem de precisar de um número maior de cálculos do equilíbrio para a verificação. O método consiste basicamente do cálculo do número de moles de cada composto em um determinado tempo  $t + \Delta t$  e da comparação com o número de moles obtido a partir de duas integrações com intervalo de tempo  $\Delta t/2$ . Enquanto a diferença entre os valores não for suficientemente pequena, repete-se a operação com a metade do intervalo de tempo. Quando o intervalo de

tempo for suficientemente pequeno para garantir um erro máximo na integração, utiliza-se os números de mol encontrados como valor final e inicia-se a próxima integração, com um intervalo de tempo igual ao dobro do intervalo anterior. Esse procedimento está descrito em FRANKS (1972).

Uma vez que o número de integrações necessário para obter-se uma precisão desejada pode ser muito grande, o programa gera uma função arbitrária com 200 pontos para cada composto. O valor obtido em um tempo  $t$  é calculado, então, por interpolação linear entre pontos adjacentes. No caso de intervalo de integração constante ou do método implícito, esses pontos são determinados dividindo-se o tempo de aplicação em intervalos regulares. No caso de intervalo de integração progressivo, os pontos da função arbitrária também foram guardados em intervalos de tempo progressivo, através de uma subrotina que calcula o fator de progressão e outros parâmetros necessários. O objetivo desse procedimento é minimizar o erro devido à interpolação.

Os resultados obtidos são apresentados em forma de gráficos e tabelas. Uma subrotina de apresentação de gráficos permite a alteração dos valores máximos da abscissa e da ordenada, podendo esta última também ser apresentada em escala logaritimica. As curvas previstas referem-se à variação em relação ao tempo da massa, taxa de recuperação, vazão mássica, concentração remanescente no solo, vazão mássica relativa à vazão mássica inicial, número de moles, e vazão molar. As curvas também podem ser obtidas para cada composto individual, para todos os compostos, assim como para um determinado número de compostos. Nesse último caso, pode-se agrupar os compostos de maior interesse ambiental, como por exemplo benzeno, tolueno e xileno e etilbenzeno presentes na gasolina.

## 5.2 - Exemplo de Aplicação do Modelo de Extração de Vapores do Solo e Interpretação dos Resultados

Para que se possa ilustrar a aplicação do modelo de extração de vapores do solo, foram formuladas algumas hipóteses de contaminação. Escolheu-se cinco compostos frequentemente citados na literatura em casos de contaminação de águas subterrâneas, cujos coeficientes de atividade em diluição infinita estão tabelados, tanto em relação à água quanto em relação ao etanol. O etanol foi escolhido como exemplo de co-solvente. A tabela 5.2 mostra os valores utilizados no modelo relativos aos compostos. Os coeficientes de atividade em diluição infinita foram obtidos em GMEHLING e ONKEN (19 ), e quando em temperaturas diferentes de 20 °C, corrigidos através da equação

$$\ln \gamma^{\infty} = a + \frac{b}{T} \quad (194)$$

onde T é a temperatura em Kelvin, a e b são coeficientes obtidos a partir de duas ou mais equações. O coeficiente de atividade dos solutos foi calculada a partir do inverso da solubilidade molar para  $\gamma^{\infty} > 1000$ , e nos casos de  $50 < \gamma^{\infty} < 1000$ , utilizou-se a simplificação proposta por LYMAN et al (1990), de acordo com a equação 122.

A figura 5.2 mostra a influência da fração de carbono orgânico, no caso de haver grande quantidade de compostos em fase livre no solo. Neste caso, devido à baixa solubilidade dos compostos, o tratamento é pouco sensível à variação da fração de carbono orgânico do solo.

É importante observar-se que o volume de contaminação adotado neste caso é relativamente elevado, quando comparado ao volume da zona contaminada. Supondo uma quantidade inicial de compostos

cinco vezes menor, pode-se observar uma influência maior da fração de carbono orgânico sobre a velocidade de remoção dos compostos, como mostram as figuras 5.3 e 5.4.

O efeito da solubilização dos compostos voláteis devido à presença do etanol pode ser observada nas figuras 5.5 a 5.9. O aumento da quantidade de etanol de 420kg (30% da massa total) para 1260kg (56% da massa total) causou um aumento na solubilização tal que não se observa mais o ponto de inflexão como para o caso de menor quantidade de co-solvente (aproximadamente no décimo dia), típico de mudança de fase. A presença de etanol na fase aquosa provoca tanto o aumento do número de moles desta fase quanto alteração na qualidade da partição com a fase livre. A influência da presença quantitativa de etanol na fase aquosa foi verificada, substituindo-se a diferença da quantidade de etanol em ambos os casos (840kg) pelo equivalente em moles de água. Como nenhuma alteração significativa foi observada quando comparada com a mesma quantidade de etanol, e sem essa quantidade adicional de água, atribui-se a diminuição da velocidade do tratamento à alteração das características de partição devido praticamente apenas à alteração das características de equilíbrio entre fases devido à presença de co-solvente. Esse procedimento de substituir etanol pelo equivalente em água superestima a presença quantitativa de etanol na fase aquosa, visto que a água não sofre partição entre fases. Outro fator importante é que o modelo considera diluição infinita dos solutos na fase aquosa, o que deixa de ser válido para concentrações maiores de co-solvente. No caso da maior fração molar inicial de etanol na fase aquosa ( $\approx 10\%$  na água), a fração molar inicial dos solutos é da ordem de 3%, o que pode tornar comprometedor a consideração supra-citada. Procurou-se, contudo, avaliar o comportamento do sistema sob condições extremas no que se julga dentro das limitações do modelo.

As figuras 5.10 a 5.12 mostram a influência da umidade na eficiência do tratamento de um solo contendo vários compostos e co-solvente (etanol). Conforme pode-se observar, não há variações significativas em relação à remoção dos solutos, e uma influência grande na remoção do etanol. É interessante observar-se que a remoção do benzeno foi um pouco menor para umidade do solo menor, ao contrário do que se espera sem a presença de co-solvente. Isso ocorre porque a diminuição da quantidade de água causa um aumento na fração molar de etanol, provocando uma maior solubilização dos solutos, e conseqüentemente diminuindo a eficiência do processo.

Outro fator importante na comparação entre diferentes umidades é a remoção de co-solvente. Em solos com maior umidade o efeito do co-solvente é menor, sendo porém menor a taxa de remoção deste. Para solos com menor umidade, o efeito do co-solvente é maior, porém a taxa de remoção deste também. Isso significa que com o decorrer do tratamento, a diferença entre os efeitos do co-solvente para diferentes umidades de solo vai diminuindo. Supondo-se que o etanol estivesse presente apenas na água, as frações molares iniciais nos casos apresentados seriam aproximadamente 1,6% e 6,9% para umidades de 11% e 2,5% respectivamente. Após 100 dias de tratamento, as frações molares do etanol são aproximadamente 1,1% e 2%, respectivamente.

Quadro 5.2: Parâmetros relativos aos compostos utilizados no modelo

Composto	Peso <sup>a</sup> molec. (g/mol)	densid. <sup>a</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	solub. <sup>b</sup> (mg/l)	pressão de vap. (atm) <sup>a</sup>	K <sub>oc</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	coef. de atividade <sup>d</sup>	
						etanol- composto	composto- etanol
Etanol	46,07	0,789	—	0,0556	0	3,9027	3,1968
Clorofórmio	119,4	1,489	7500	0,2039	29	9,8536	1,6665
Tetraclorometano	153,8	1,595	786	0,1144	37,5	20,4544	4,0120
Benzeno	78,1	0,879	1760	0,0988	80	12,0915	4,2262
1,2 Dicloroetano	98,97	1,256	8680	0,0857	22	8,8809	4,6273
Tolueno	92,1	0,866	542	0,0285	98	15,3467	4,4111

a. Segundo PERRY e CHILTON (1972)

b. Segundo YAWS e YANG (1990)

c. Segundo JURY et al (1990)

d. Segundo GMEHLING e ONKEN, corrigidos para 20°C

e. Neste caso, o composto é a água

Quadro 5.3: Parâmetros relativos ao solo, utilizados no modelo.

Parâmetro	Valor	Unidade
Volume da zona contaminada	= 100	m <sup>3</sup>
Densidade aparente do solo seco	= 1,59	g/cm <sup>3</sup>
Temperatura	= 20	°C
Porosidade	= 0,40	adim.

Quadro 5.4: Frações molares dos compostos utilizados na obtenção das figuras 5.2 a 5.4.

Composto	Fração molar
Clorofórmio	0,2
Tetraclorometano	0,2
Benzeno	0,2
1,2 Dicloroetano	0,2
Tolueno	0,2

Quadro 5.5: Frações mássicas dos compostos apresentados nas figuras 5.5 a 5.10.

Composto	Fração mássica (caso 1)	Fração mássica (caso 2)
Etanol	0,298	0,560
Clorofórmio	0,155	0,097
Tetraclorometano	0,199	0,125
Benzeno	0,101	0,063
1,2 dicloroetano	0,128	0,080
Tolueno	0,119	0,075
massa total (kg)	1410	2250

Quadro 5.6: Valores utilizados na obtenção das figuras 5.5 a 5.12.

Volume da zona contaminada	= 100 m <sup>3</sup>
Teor de umidade do solo	= 0,025 (g/g)
Teor de carbono orgânico do solo	= 0,075 (g/g)
Densidade aparente do solo seco	= 1,59 g/m <sup>3</sup>
Porosidade	= 0,4 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )
Temperatura	= 20°C
Vazão (fig. 5.4 a 5.8)	= 1 l/s
Vazão (fig. 5.9 a 5.11)	= 4 l/s

Quadro 5.7: Frações mássicas dos compostos apresentadas nas figuras 5.10 a 5.12.

Composto	Fração mássica
Etanol	0,124
Clorofórmio	0,193
Tetraclorometano	0,248
Benzeno	0,126
1,2 Dicloroetano	0,160
Tolueno	0,149

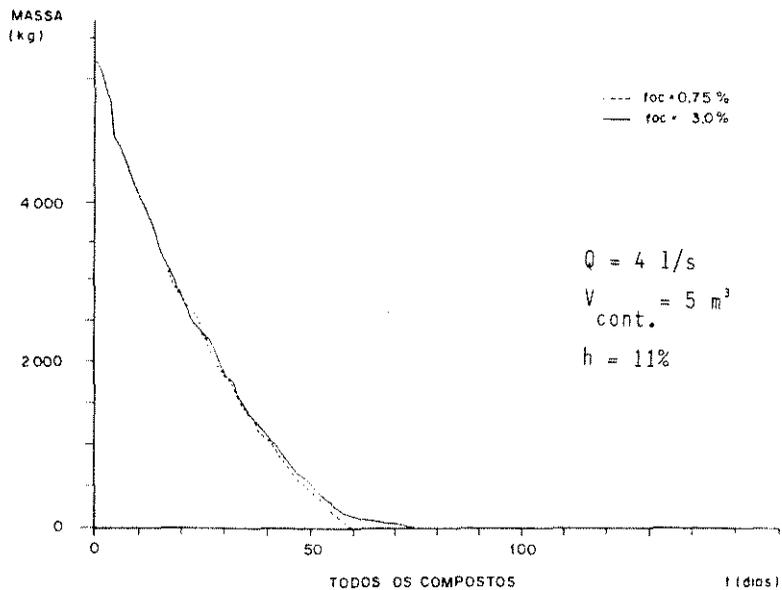


Figura 5.2: Influência do teor de carbono orgânico sobre a remoção dos compostos.

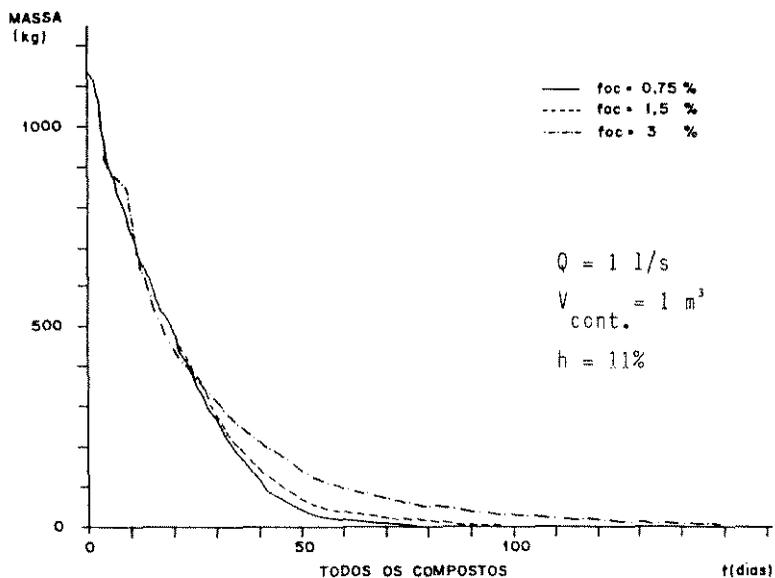


Figura 5.3: Influência do teor de carbono orgânico sobre a remoção dos compostos.

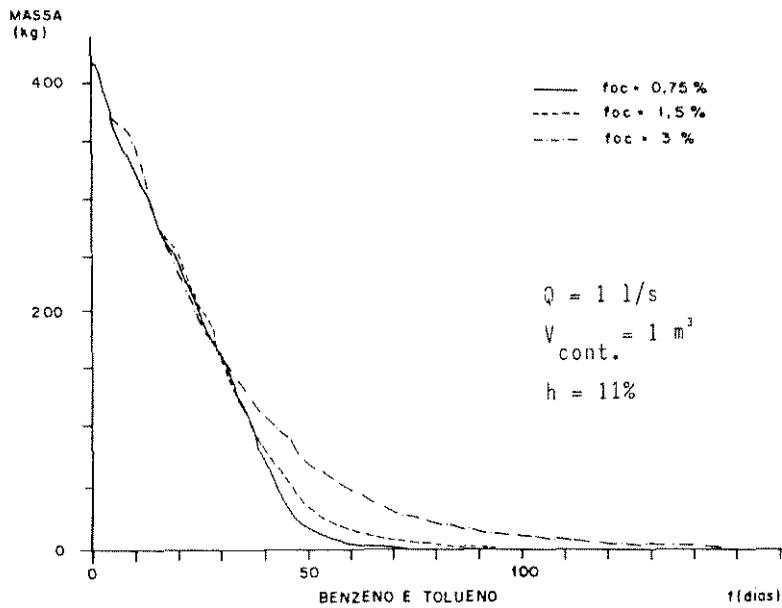


Figura 5.4: Influência do teor de carbono orgânico sobre a remoção do benzeno e tolueno.

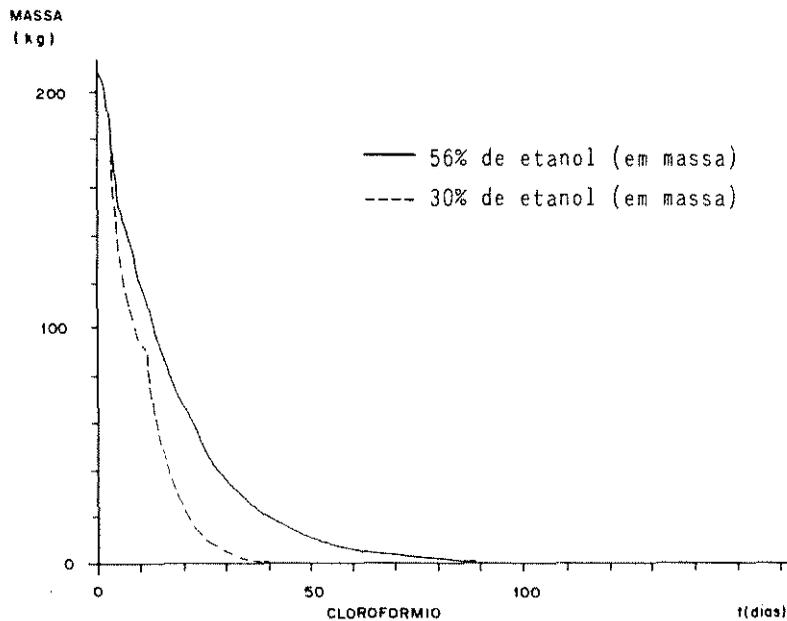


Figura 5.5: Influência da concentração de etanol sobre a remoção do clorofórmio.

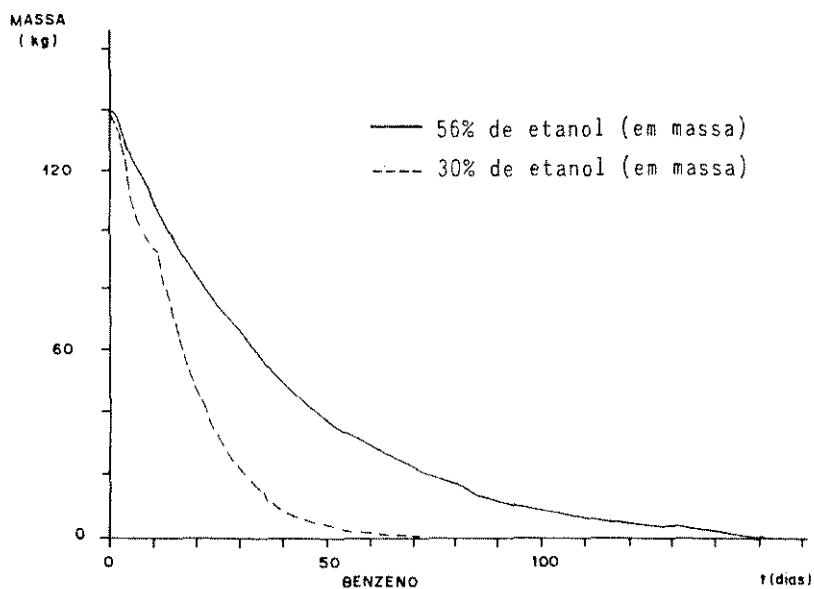


Figura 5.6: Influência da concentração de etanol sobre a remoção do benzeno.

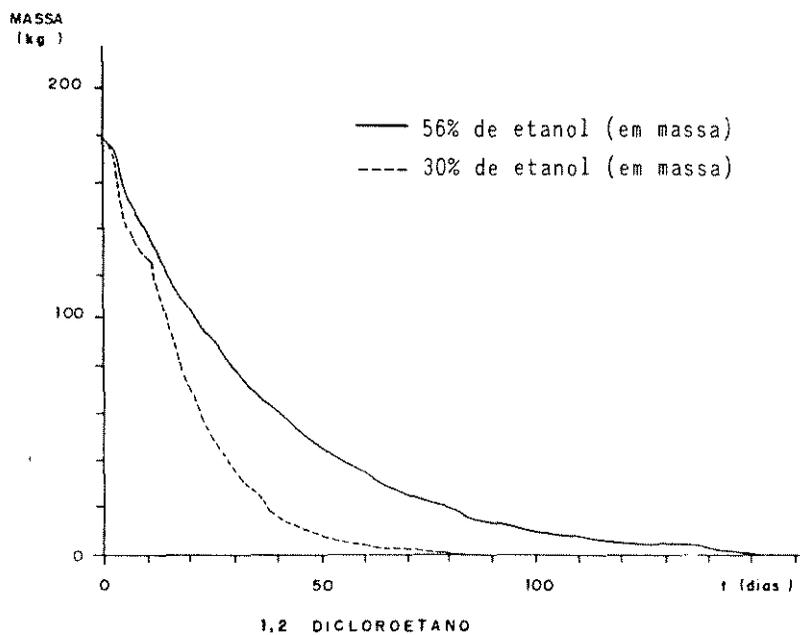


Figura 5.7: Influência da concentração de etanol sobre a remoção do 1,2 dicloroetano.

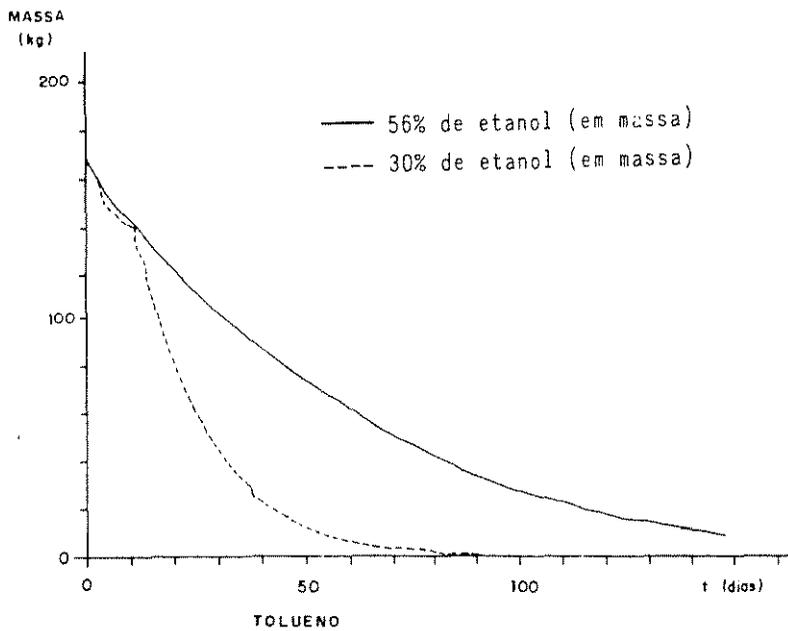


Figura 5.8: Influência da concentração de etanol sobre a remoção do tolueno.

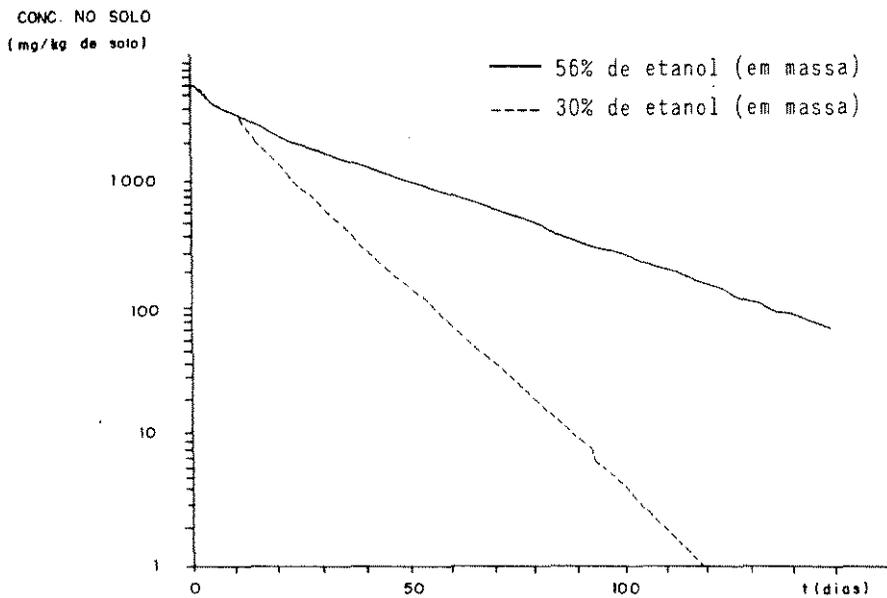


Figura 5.9: Influência da concentração de etanol sobre a concentração remanescente no solo de todos os compostos (com excessão do etanol).

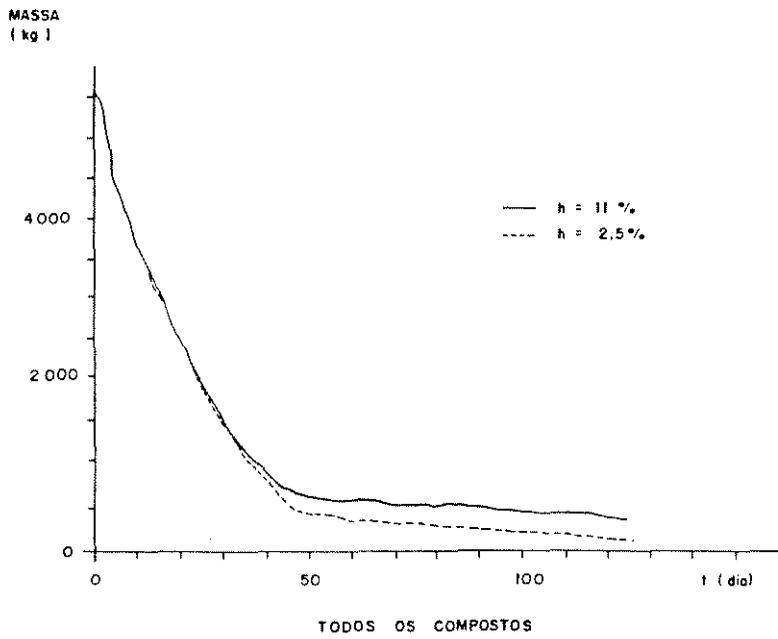


Figura 5.10: Influência da umidade sobre a remoção dos compostos.

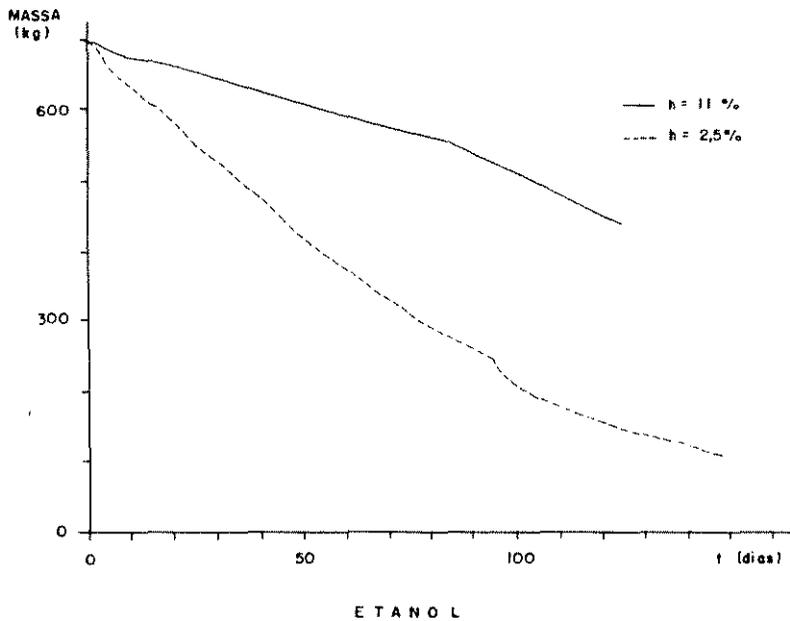


Figura 5.11: Influência da umidade sobre a remoção do etanol.

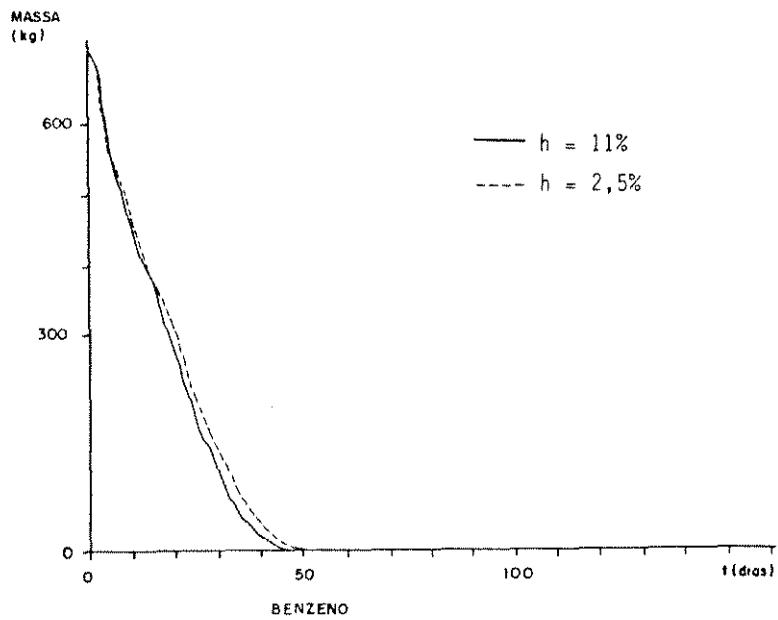


Figura 5.12: Influência da umidade sobre a remoção do benzeno.

## 6 - CONCLUSÕES

A Extração de Vapores do Solo (EVS) é uma técnica de remediação de zonas vadosas contaminadas por gases ou vapores, onde a aplicação de um gradiente de pressões promove o deslocamento do fluido, e assim, a volatilização.

O fluxo de vapores e gases, em condições normais de aplicação, pode ser descrito com boa aproximação através das equações de fluxo de água na zona saturada. Desse modo, pode-se determinar parâmetros de escoamento através de testes análogos aos testes de bombeamento, comumente aplicados em hidrogeologia. Os parâmetros levantados in Situ são dependentes das condições do solo no instante da medição, e podem ser alterados durante a aplicação da EVS, inclusive devido à atividade biológica no solo.

Vários fatores afetam o desempenho da EVS, sendo a importância relativa entre estes dependente das condições de aplicação. A EVS é especialmente sensível à alteração da pressão de vapor dos compostos, temperatura do solo, vazão de extração e porosidade efetiva (preenchida por gás). Uma vez que a maioria dos compostos orgânicos apresenta baixa solubilidade na água, e que a sorção no solo ocorre através da partição com o meio aquoso, a importância das fases sorvida e aquosa no desempenho da EVS será mais significativa para menores concentrações de compostos no solo, quando estes não estão presentes em fase livre.

O grande número de parâmetros que envolve a EVS, torna difícil a análise do comportamento do sistema. Um modelo numérico simplificado foi desenvolvido para descrever a extração de vapores do solo. A maior simplificação do modelo consiste na consideração de distribuição uniforme dos compostos no solo. Em casos práticos de EVS pode ocorrer estratificação das camadas do solo, com fluxo predominantemente advectivo nos estratos mais permeáveis e

predominantemente difusivo nos estratos menos permeáveis. O modelo é baseado no equilíbrio dos compostos entre as fases do solo, incluindo a presença de co-solvente. O equilíbrio entre fases líquidas é baseado na equação de van Laar, devido à simplicidade de sua aplicação e à falta de informação sobre outros modelos de distribuição.. Os poucos trabalhos relativos à presença de co-solvente encontrados fazem uso do modelo UNIFAC. Existem indicações, porém, que este modelo não descreve adequadamente o efeito de co-solvente, e que outros modelos, como o ASOG, podem ser mais adequados nos casos de hidrocarbonetos em sistemas aquosos. O modelo a ser empregado depende também do tipo de mistura considerada. Portanto, deve-se investigar os tipos de modelo que descrevem melhor o equilíbrio líquido-líquido e suas vantagens sobre a equação de van Laar.

O efeito de solubilização decorrente da presença de co-solvente na fase aquosa, conforme previsto pelo modelo, é significativo para frações de co-solvente relativamente altas, podendo-se considerá-las atípicas em situações normais de aplicação da EVS. Além disso, durante o tratamento ocorre também volatilização do co-solvente, diminuindo seu efeito sobre os solutos.

A consequência da presença de co-solvente em concentração significativa é a diminuição da quantidade de compostos em fase (caso ocorra), ou a diminuição da taxa de volatilização destes compostos na fase aquosa. A influência do teor de carbono orgânico no solo também é maior devido ao efeito de solubilização. A remoção do co-solvente é fortemente influenciada pelo teor de umidade do solo.

Além da escolha adequada do modelo de equilíbrio líquido-líquido, recomenda-se a investigação da influência de outros fatores na distribuição dos solutos, como por exemplo a

presença de ácido húmico, sais, etc. Ao contrário destes fatores, nenhuma bibliografia consultada faz menção à influência de co-solventes na partição solo-água, que também pode constituir-se em fator significativo.

O modelo apresentado pode ser utilizado como uma importante ferramenta no entendimento do processo de extração de vapores do solo. Em solos mais permeáveis e homogêneos, quando a EVS é mais indicada, pode-se utilizar o modelo para a avaliação da viabilidade do processo na extração de diversos compostos.

## 5 - Referências Bibliográficas

- ALZAYDI, A. A., MOORE, C. A., RAI, I. S. Combined Pressure and Diffusional Transition Region Flow of Gases in Porous Media. *AIChE Journal*, v. 24, n. 1, p. 35 - 42, 1978.
- BAHNICK, D. A., DOUCETTE, W. J. Use of Molecular Connectivity Indices to Estimate Soil Sorption Coefficients for Organic Chemicals. *Chemosphere*, v. 17, n. 9, p. 1703 - 1715, 1988.
- BARROW, G. M. *Physical Chemistry*. McGraw - Hill Ed., 1961. 635p.
- BEAR, J. *Hydraulics of Groundwater*. New York: McGraw-Hill, 1979. 576p.
- BENNEDESEN, M. B. Vacuum VOC's from Soil. *Pollution Engineering*, p. 66 - 68, 1987 (feb.).
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. New York: John Wiley & Sons, 1960. 780 p.
- BORG, D. Stand und Künftige Strategie gegenüber Altdeponien und Industrieflächen in Dänemark. In: *Altlastensanierung '88 - Zweiter Internationaler TNO/BMFT - Kongreß über Altlastensanierung*, Hamburgo, v. 2, p. 1583 - 1588, 1988.
- BRIGGS, G. G. A Simple Relationship between Soil Adsorption of Organic Chemicals and their Octanol/water Partition Coefficients. In: *Proc. 7th British Insecticide and Fungicide Conf.*, The Boots Company Ltd, Nottingham, GB, v. 1, 1973.

- BROWN, R. Soil Venting - Vapor Phase Controls. In: **The Association of Groundwater Scientists and Engineers (a Division of the National Water Well Association)**, Texas. August 7 - 9, 1990.
- BRUCKNER, F. Anlagen zur Bodenluftabsaugung. In: **Handbuch der Altlastensanierung**, R.V. Decker's Verlag, G. Schenck, v. 2 (item 5.1.3.3), 1989.
- CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1972. 549 p.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos Sólidos Industriais - Região Metropolitana de São Paulo**, 1990.
- CHIOU, C. T., SCHMEDDING, D. W. Partitioning of Organic Compounds in Octanol-water Systems. **Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 4 - 10, 1982.
- CLARK, R. M., FRONK, C. A., LYKINS, B. W., JR. Removing Organic Contaminants from Groundwater - a Cost Performance Evaluation. **Environmental Science and Technology**, v. 22, n. 10, p. 1126 - 1130, 1988.
- CLEARY, R. W. **Introdução à Modelagem Matemática de Sistemas Hidrológicos**. In: **Modelos Matemáticos em Hidrologia**. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 1986.
- COHEN, Y., TSAL, W., CHETTY, S. L., MAYER, G. L. Dynamic Partitioning of Organic Chemicals in Regional Environments: a Multimedia Screening-Level Modeling Approach. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 10, p. 1549 - 1558, 1990.

- CRITTENDEN, J. C., RIGG, T. J., PERRAM, D. L., SHIN, R. T., HAND, D. W. Predicting Gas Phase Adsorption Equilibria of Volatile Organics and Humidity. *Journal of Environmental Engineering*, v. 115, n. 3, p. 560 - 573, 1989.
- DIGIUGLIO, D. C., CHO, J. S., DUPONT, R. R., KEMBLOWSKI, M. W. Conductance of Field Tests for Evaluation of Soil Vacuum Extraction Application. U.S. Environmental Protection Agency, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, 1990 (a ser publicado).
- DOUCETTE, W. J., ANDREN, A. W. Aqueous Solubility of Selected Biphenyl, Furan, and Dioxin Congeners. *Chemosphere*, v. 17, n. 2, p. 243 - 252, 1988.
- DULLIEN, F. A. L. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. New York: Academic Press, 1979, p. 200 - 209.
- DWORKIN, D., CAWLEY, M. W. Aquifer Restoration: Chlorinated Organics Removal Considerations in Proven vs Innovative Technologies. *Environmental Progress*, v. 7, n. 2, p. 99 - 103, 1988.
- EL-ZOOBI, M., RUCH, G. E., GROVES JR., F. R. Effect of Cosolvents on Hydrocarbon Partition Coefficients for Hydrocarbon Mixtures and Water. *Environmental Science and Technology*, v. 24, n. 9 p. 1332 - 1338, 1990.
- EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Technology Screening Guide for Treatment of CERCLA Soils and Sludges*. Superfund EPA/540/2-88/004, september, 1988. 127 p.

- EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Handbook on In Situ Treatment of Hazardous Waste-Contaminated Soils.** Risk Reduktion Engineering Laboratory Cincinnati, OH, EPA/540/2-90/002, 1990. 157 p.
- FRANKS, R. G. E. **Modeling and Simulation in Chemical Engineering.** Wilmington: John Wiley & Sons, 1972. 411 p.
- FREEZE, R. A., CHERRY, S. A. **Groundwater.** Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1979. 604 p.
- GAMBILL, W. R. **Prediction and Correction of Physical Properties.** In: Perry, R. H. e Chilton, C. H., **Chemical Engineering Handbook**, 5ª Edição. Ed. McGraw-Hill Kogakusha Ltda, p. 3-249, 1973.
- GIESELER, G. **Altlasten in der EG.** In: **Altlastensanierung '88 - Zweiter Internationaler TNO/BMFT - Kongreß über Altlastensanierung.** Hamburg, v. 2, p. 1603 - 1610, 1988.
- GMEHLING, J., ONKEN, U. **Vapor - Liquid Equilibrium Data Colletion - Organic Hydroxy Compounds: Alcohols.** Frankfurt: Dieter Behrens, Reiner Eckermann Eds., [1987], v. 1 (Part 2a).
- GOUBIER, R. **Altlastensanierung in Frankreich.** In: **Handbuch der Altlastensanierung.** R.V. Decker's Verlag, G. Schenck, v. 2, 1989.
- HARREB GEOTECHNIK. **Sanierung durch Bodenluftabsaugung - Fallbeispiel Berlin 1. Informe Técnico, 1989.**

HEIDRICH, F. **Altlastensanierung - Praxisfälle - Sanierungstechniken mit Vorstellungen der gängigen Verfahren für die Boden- und Grundwassersanierung.** Seminário realizado na Central de Tratamento de Resíduos Perigosos da Bavária (Alemanha) - ZVSMM, 1989.

HILLEL, D. **Fundamentals of Soil Physics.** London: Academic Press, 1980, 413 p.

JESSBERGER, H. L., DEMMERT, S. Zur Bewertung von Sanierungsverfahren. In: **Urkundung und Sanierung von Altlasten - 6. Bochumer Altlasten-Seminar, Bochum, p. 1 - 16, 1990.**

JOHNSON, P. C., KEMBLOSKI, M. W., COLTHART, J. D. Qualitative Analysis for the Cleanup of Hydrocarbon - Contaminated Soils by in Situ Soil Venting. **Groundwater, May - June, v. 28, n. 3, p. 413 - 429, 1990.**

JOHNSON, N. P., COSMOS, M. G. Thermal Treatment Technologies for Haz Waste Remediation. **Pollution Engineering, p. 66 - 85, 1989 (oct.).**

JURY, W. A., RUSSO, D., STREILE, G., EL ABUD, H. Evaluation of Volatilization by Organic Chemicals Residing Below the Soil Surface. **Water Resources Research, v. 26, n. 1, p. 13 - 20, 1990.**

KARICKHOFF, S. W., BROWN, D. S., SCOTT, T. A. Sorption of Hydrofobic Pollutants on Natural Sediments. **Water Research, v. 13, p. 241 - 248, 1979.**

- KENAGA, E. E., GORING, C. A. I. Relationship between Water Solubility, Soil Sorption, Octanol-water Partitioning, and Concentration of Chemicals in Biota. *Aquatic Toxicology*, ASTM STP 707, J. G. Eaton, P. R. Parrish and A. C. Hendricks, Eds., American Society for Testing and Materials, p. 78 - 115, 1980.
- KIDDER, R. E. Unsteady Flow of Gas through a Semi-infinite Porous Medium. *J. of Appl. Mech. Trans., ASME*, v. 24, n. 3, p. 329 - 332, 1957.
- KOVALICK, W. W., JR. Die Umsetzung des neuen Superfonds: ein Program voller Herausforderungen für die EPA. In: *Altlastensanierung '88 - Zweiter Internationaler TNO/BMFT - Kongreß über Altlastensanierung*, v. 2, p. 1543- 1556, 1988.
- LEE, M. D., WILSON, J. T., WARD, C. H. In Situ Restoration Techniques for Aquifers Contaminated with Hazardous Wastes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 14, p. 71 - 82, 1987.
- LIMA, L. M. Q. *Tratamento de Lixo*. São Paulo: Hemus Editora, [1985?], 242 p.
- LYMAN, W. J., REEHL, W. F., ROSENBLATT, D. H. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds*. Washington: American Chemical Society, 1990.
- MARACHI, N. D., ROGERS, D. K. Vacuum Extraction of Volatile Organic Solvents from Soils. *Congresso Internacional de Mecânica dos Solos e Fundações*. Rio de Janeiro, p. 1891 - 1894, 1990.

- MASSMANN, J. W. Applying Groundwater Flow Models in Vapor Extraction System Design. *Journal of Environmental Engineering*, v. 115, n. 1, p. 129 - 137, 1989.
- MCCORMICK, R. J., DUKE, M. L. On-site Incineration as a Remedial Action Alternative. *Pollution Engineering*, p. 68 - 73, 1989 (aug.)
- MEANS, J. C., WOOD, S. G., HASSET, J. J., BANWART, W. L. Sorption of Amino- e Carboxy- substituted Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils. *Environmental Science and Technology*, v. 16, n. 2, p. 93 - 98, 1982.
- MUNZ, C., ROBERTS, P. V. Air-water Phase Equilibria of Volatile Organics Solutes. *Journal AWWA*, May, p. 62 - 69, 1987.
- NOVAK, J. P., MATOUS, J., PICK, J. *Liquid-Liquid Equilibria - Studies in Modern Thermodynamics 7. Czechoslovakia*: Elsevier, 1987. 320 p.
- OLIVEIRA, E., CLEARY, R. W., CUNHA, R. G. A., PACHECO, A. Gasoline Hydrocarbons: Groundwater Pollution Potencial in Metropolitan São Paulo. In: *Seminário Internacional de Poluição, Proteção e Controle das Águas Subterrâneas*. Porto Alegre, RS.
- OLIVER, B. G. Partitioning Relationships for Chlorinated Organics Between Water and Particulate in the St. Clair, Detroit and Niagara Rivers. *Environmental Toxicology*. K. L. E. Ed. p. 251 - 260, 1987.

- PACHECO, A. *Análise das Características e da Legislação para Uso e Proteção das Águas Subterrâneas em Meio Urbano*. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, SP, 1984, 170 p.
- PACHECO, A., REBOUÇAS, A. C. *Recomendações para uma Legislação Brasileira de Águas Subterrâneas*. In: *Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, 2 a 6 de setembro, Fortaleza, 1984.
- PERRY, R. H., CHILTON, C. H. (eds.). *Chemical Engineers' Handbook*. 5. ed. Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, 1973. 1978 p.
- PRAUSNITZ, J. M. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1969.
- PRESLO, L. M., ROBERTSON, J. B., DWORKIN, D., FLEISCHER, E. J., KOSTECKI, P. T., CALABRESE, E. J. *Remedial Technologies for Leaking Underground Storage Tanks*. Michigan: Lewis Publishers, 1988. 216 p.
- RUHOLL, H., WORTMANN, C. *Der Abbau organischer Schadstoffe mit Ozon / Untersuchung der Abbauprodukte polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe*. In: *Urkundung und Sanierung von Altlasten - 6. Bochumer Altlasten-Seminar*. Bochum, p. 105 - 111, 1990.
- SABIJIČ, A. *On the Prediction of Soil Sorption Coefficients of Organic Pollutants from Molecular Structure: Application of Molecular Topology Model*. *Environmental Science and Technology*, v. 21, n. 4, p. 358 - 365, 1987.

- SCHLELLENBERG, K., LEUENBERG, C., SCHWARZENBACH, R. P. Sorption of Chlorinated Phenols by Natural Sediments and Aquifer Materials; *Environmental Science and Technology*, v. 18, n. 9, p. 652 - 657, 1984.
- SCHWARZENBACH, R. P., WESTFALL, J. Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater - Laboratory Sorption Studies. *Environmental Science and Technology*, v. 15, n. 11, p. 1360 - 1367, 1981.
- SHERARD, J. L., DUNNINGAN, L. P., TALBOT, J. R. Basic Properties of Sand and Gravel Filters. *J. of Geotech. Eng.* v. 110, n. 6, p. 684 - 700, 1984.
- SHOEMAKER, C. A., CULVER, T. B., LION, L. W., PETERSOM, M. G. Analytical Models of the Impact of Two-Phase Sorption on Subsurface Transport of Volatile Chemicals. *Water Resources Research*, v. 26, n. 4, p. 745 - 758, 1990.
- SIMS, R. C. Soil Remediation Techniques at Uncontrolled Hazardous Waste Sites. *Journal of Air and Waste Management Association*, v. 40, n. 5, p. 704 - 732, 1990.
- SPENCER, F. C., CLIATH, M. M., FARMER, W. J. Vapor Density of Soil-applied Dieldrin as related to Soil-water Content, Temperature and Dieldrin Concentration. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33; p. 569, 1969.
- STINSON, M. K. EPA SITE Demonstration of the Terra Vac in Situ Vacuum Extraction Process in Groveland, Massachusetts. In: *Journal of Air and Waste Management Association*, JAPCA, v. 39, n. 8, 1989.

- TINOCO, M. P., PANNUTI, E. L., MAHALLEM, R., SANCHEZ, M. G., KOSMISKAS, J. P., TERADA, M. Água Subterrânea na Região Metropolitana de São Paulo - atuação da SABESP. In: 6º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 16 a 19 de setembro, Porto Alegre, 1990.
- TIMMONS, D. M., FITZPATRICK, V., LIIKALA, S. Vitrification tested on Hazardous Wastes. *Pollution Engineering*, p. 76 - 81, 1990.
- van VEEN, F.; van der GALIEN, W. Altlastensanierung in den Niederlanden. Em: *Handbuch der Altlastensanierung*. R.V. Decker's Verlag, G. Schenck, 1989.
- WEBLING, E. Der Abbau organischer Schadstoffe mit Ozon / Untersuchung der Abbauprodukte polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. In: *Urkundung und Sanierung von Altlasten - 6. Bochumer Altlasten-Seminar*. p. 171 - 178, 1990.
- ZIRM, K., SANDAUER, C. Altlastensanierung in Österreich. In: *Handbuch der Altlastensanierung*. R.V. Decker's Verlag, G. Schenck, 1989.