



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Bases Técnicas para Remediação de Solos e Águas
Subterrâneas Utilizando Processos Oxidativos Avançados**

Tese de Doutorado

Aluisio Soares

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Co-orientador: Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder

2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

Soares, Aluisio.
So11b Bases técnicas para remediação de solos e águas
subterrâneas utilizando processos oxidativos avançados /
Aluisio Soares. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Co-orientador: Jarbas José Rodrigues Rohwedder.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Oxidação. 2. Solos. 3. Águas subterrâneas.
4. Difusão em meio poroso. I. Jardim, Wilson de
Figueiredo. II. Rohwedder, Jarbas José Rodrigues.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. IV. Título.

Título em inglês: Technical bases for soil and groundwater remediation using advanced oxidative processes

Palavras-chaves em inglês: Oxidation, Soils, Groundwater, Diffusion in porous media

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Wilson de Figueiredo Jardim (orientador), Valdinete Lins da Silva (Engenharia Sanitária-UFPE), Dosil Pereira de Jesus (IQ-UNICAMP), José Roberto Guimarães (FEC-UNICAMP), Ivo Milton Raimundo Júnior (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 21/12/2007

À Andreja e à Muriel, por sempre estarem ao meu lado e, mais que isto, serem a razão de tudo que fiz, faço e farei pelo resto de minha vida, dedico....

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Wilson pela orientação e conselhos durante estes quatro anos. A melhor definição que consegui achar para o Wilson é “guru profissional”. Valeu pelo doutorado!

Ao Prof. Jarbas pela co-orientação e pela paciência em me auxiliar em uma parte do trabalho a qual, de início, eu nem fazia idéia.

Ao Mario (mecânica fina) pelas trocas de idéias e auxílio na construção de parte da instrumentação.

Ao Prof. Denis (Faculdade de Engenharia Agrícola - Unicamp) pela ajuda na logística para realização dos trabalhos de campo.

À Profa. Sueli (geologia) por ter me auxiliado em algumas dúvidas na área de hidrogeologia.

Ao programa de pós-graduação do Instituto de Química, principalmente à Bel, por sempre ser solícita nas dúvidas quanto à entrega dos relatórios, formulários, questionários.....

Ao Marcão pela amizade, troca de idéias e viagens onde sempre aconteciam as “presepadas”.

Ao Fernando (Fofinho) também pela troca de idéias, e por ter me fornecido o “albergue” na reta final do doutorado.

À Claudia, pelas oportunidades, conselhos e trocas de informações.

Ao pessoal do LQA (Matheus, Juliano, Nívea, Débora, Leonardo, Cassiana, Glauciene, Cris, Amanda, Dani, Efigênia, Gislaine, Gilberto, Gilmar, Márcia, Fernanda e Anderson), do GIA (Alexandre (Mirão), Fabiano (Loirinho), Emerson, Bitão, Kássio, Juliana, Marião, Pedro, Eliane e Claudete) e todos aqueles que por passaram pelo laboratório e esqueci-me de colocar aqui.

Aos meus pais, irmãos e sobrinhas pelo apoio incondicional às minhas loucuras e investidas.

Aos funcionários do bandeirão, pelos quatro anos de uma deliciosa comida “balanceada”.

Aos meus grandes amigos Marcelo (BH), Marcelo (Nardão), Souza, Patrícia e Bicudo.

À Capes, pela bolsa concedida.

CURRÍCULO RESUMIDO

Formação Acadêmica

- Bacharelado em Química
Universidade Federal de São Carlos
Ano conclusão: 2000
- Mestrado em Química
Área de Concentração: Química Analítica
Título: Qualidade da Água e Fluxos de Nutrientes na Interface Sedimento-Água nas Represas do Rio Tietê
Universidade Federal de São Carlos
Ano conclusão: 2003

Participações em Congressos e Eventos Científicos

Total de participações: 17, entre eles:

- III Encontro Nacional de Química Ambiental
21 a 24 de março de 2006
Cabo Frio/RJ
- II Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados
3 a 5 de outubro de 2005
Campinas/SP
- Workshop on Environmental Chemistry
XXVI CLAQ/27ª RASBQ
28 e 29 de maio de 2004
Salvador/BA

Trabalhos Apresentados em Congressos e Eventos Científicos

Total de trabalhos: 14, entre eles:

- The 4th International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-situ Treatment of Soil and Groundwater
Trabalho: Seeflow: A Robust System for In-situ Studies of Reactive and Nonreactive Transport in Porous Media
23 a 27 de outubro de 2005
Chicago, Illinois
- XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Trabalho: Tratabilidade de Águas Subterrâneas Contaminadas com Gasolina Utilizando-se a Reação de Fenton
30 de maio a 2 de junho de 2004
Salvador/Ba

➤ 8th International Symposium on the Interactions between Sediment and Water
Trabalho: Conservative Estimates of Benthic Fluxes of Nutrients Across Sediment and Water Interface at the Guarapiranga Reservoir (São Paulo, Brazil)
13 a 17 de setembro de 1999
Beijing, China

Cursos Realizados

Total de cursos: 9, entre eles:

➤ Modelagem Geoquímica Aplicada à Remediação de Solos e Águas Subterrânea, com Ênfase em Barreiras Reativas Permeáveis
Período: 21 a 22 de agosto de 2005
Instituição: Instituto de Geociências - USP

➤ Contaminação de Solos e Águas Subterrâneas por Compostos Orgânicos
Período: 31 março a 02 de abril de 2004
Instituição: IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás

Capítulo de livro

➤ Determinação de Fluxos de Nutrientes e outras Espécies Químicas na Interface Sedimento-Água de Ambientes Aquáticos Lênticos e Límnicos
Livro: Métodos de Coleta, Análise Físico-Químicas e Ensaio Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimentos de Água Doce

Artigos Publicados

➤ Water Quality in the Tietê River Reservoirs (Billings, Barra Bonita, Bariri and Promissão, SP-Brazil) and Nutrient Fluxes across the Sediment-Water Interface (Barra Bonita).
Revista: Acta Limnologica Brasiliensia
Ano: 2001

➤ Estimates of Benthic Fluxes of Nutrients Across Sediment and Water Interface (Guarapiranga Reservoir, São Paulo, Brazil).
Revista: Science of the Total Environment
Ano: 2006

RESUMO

BASES TÉCNICAS PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS. Neste trabalho foi investigado o transporte de solutos por um meio poroso, pois este fenômeno é de grande importância no uso dos Processos Oxidativos Avançados (POA) para a remediação de solos e águas subterrâneas. O uso dos POA na remediação *in-situ* é baseado na injeção de um oxidante no solo, tanto na zona saturada como na zona insaturada, para promover a mineralização de contaminantes presentes nestes meios. Foram construídas duas instrumentações robustas para o monitoramento *in-situ* da percolação de um soluto por um meio poroso: uma para monitorar uma espécie não reativa (NaCl), através da variação do sinal de condutância, e outra para monitorar a percolação de uma espécie reativa (H₂O₂), através da variação do potencial redox. Os resultados obtidos em estudos realizados no laboratório para a percolação de NaCl, além de comprovarem a eficiência do sistema desenvolvido, mostraram diferenças significativas quando comparadas as injeções utilizando a gravidade e as pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm. No primeiro caso, a difusão radial não foi predominante, exigindo um período de 7 horas para a total saturação do meio, enquanto que utilizando as pressões de 0,5 e 1,0 atm, a difusão radial foi predominante, com um tempo necessário para a total saturação do sistema de 8 e 4 minutos, respectivamente. Para os estudos *in-situ*, os resultados obtidos sob as duas pressões demonstraram que a difusão radial foi predominante, com características praticamente iguais no que se refere ao tempo de experimento e a quantidade de solução injetada. Para espécies reativas, tanto em experimentos realizados em bancada como para os ensaios *in-situ*, os resultados demonstraram que a instrumentação foi capaz de monitorar o transporte de H₂O₂ via variação do potencial redox. Ensaios realizados em coluna usando areia contaminada com gasolina demonstraram a eficiência do sistema de medição construído para monitorar a percolação do oxidante por um meio poroso, utilizando-se da variação do potencial redox em função da oxidação dos BTEX presentes no meio.

Palavras chaves: remediação, solos, águas subterrâneas, difusão em meio poroso, processos oxidativos avançados

ABSTRACT

TECHNICAL BASES FOR SOIL AND GROUNDWATER REMEDIATION USING ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES. The transport of solutes through a porous medium (soil) was investigated since this phenomenon is of paramount importance in the use of advanced oxidative processes (AOP) for the soil and groundwater *in situ* remediation. The use of AOP *in situ* remediation is based on the injection of an oxidizing agent, either in the saturated and unsaturated soil zone, to promote the mineralization of contaminants in the soil. Two robust instrumentations were developed for the *in situ* monitoring the percolation of a solution in the porous media: one to monitor the distribution of a non reactive species (NaCl) through the variation of the conductance signal, and another device to monitor the percolation a reactive species (H_2O_2) via the variation in the redox potential signal. The results obtained in the laboratory studies using NaCl, not only demonstrated the efficiency of the developed system, but also showed significant differences in the percolation profiles when comparing the injections under gravity to the ones obtained using the manometric pressure of 0.5 and 1.0 atm. In the first case, the radial diffusion was negligible, requiring a period of 7 hours to the total saturation of the porous media, while using the pressure of 0.5 and 1.0 atm, the radial distribution was predominant. The difference in the percolation profile between the two pressurized injections at 0.5 and 1.0 atm was the elapsed time to the total saturation of the system, 8 and 4 minutes, respectively. *In situ* studies showed that for both pressure used, the radial distribution was predominant, with very little differences between the two conditions. For reactive species, results obtained in both laboratory and *in situ* experiments showed that the instrumentation was able to monitor the H_2O_2 percolation front within the medium according to the redox potential signal. Column tests using contaminated sand demonstrated the effectiveness of the system built to monitor percolation of an oxidant in a porous media via the variation of the potential caused by the removal of BTEX in the gasoline contaminated medium.

Keywords: remediation, soils, groundwater, diffusion in porous media, advanced oxidative processes

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE FIGURAS.....	xxi
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Áreas contaminadas	1
1.2 - Contaminações de solos e águas subterrâneas	5
1.2.1 - Vazamentos por postos de combustíveis	6
1.2.2 - Características da gasolina.....	10
1.2.3 – A presença de etanol na gasolina comercial.....	13
1.3 - Processos Oxidativos Avançados.....	14
1.4 - Difusão de solutos em meio poroso.....	19
1.4.1 - Técnicas de visualização de transporte de solutos através de um meio poroso.....	21
1.5 - Matrizes ambientais	24
1.5.1 – Águas subterrâneas.....	24
1.5.1.1 - O ciclo hidrológico	26
1.5.1.2 – Distribuição Vertical das Águas Subterrâneas.....	28
1.5.1.3 – Classificação dos aquíferos	30
1.5.1.4 – A Lei de Darcy e o movimento das águas por um meio poroso	31
1.5.2 - Solos.....	32
1.5.2.1 – Origem e Formação dos Solos	33
1.5.2.2 – Características dos solos.....	34
1.5.2.4 – Propriedades físicas dos solos	34
1.5.2.5 – Heterogeneidade do solo.....	38
2. OBJETIVOS.....	40
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 – Testes iniciais	41
3.2 – Desenvolvimento da instrumentação	44
3.3 – Circuito para a seleção dos sensores	45
3.4 – Construção das barras contendo os sensores.....	47
3.4.1 – Espécies não reativas: condutância.....	47

3.4.2 – Espécies reativas: potencial redox.....	48
3.4.2.1 – Construção do eletrodo de referência de Ag/AgCl.....	50
3.5 – Desenvolvimento dos programas para o monitoramento dos sinais.....	53
3.5.1 – Espécies não reativas.....	53
3.5.2 – Espécies reativas.....	54
3.6 – Verificação da resposta dos eletrodos indicadores de aço frente à concentração de um oxidante.....	56
3.7 – Experimentos realizados no laboratório.....	56
3.7.1 – Determinação da condutividade hidráulica.....	56
3.7.2 – Medidas em laboratório de difusão em meio poroso.....	57
3.7.2.1 – Determinação da porosidade total do meio poroso utilizado.....	57
3.7.2.2 – Realização dos experimentos.....	58
3.8 – Experimentos realizados <i>in-situ</i>	61
3.8.1 – Determinação da condutividade hidráulica.....	61
3.8.2 – Medidas <i>in-situ</i> de difusão em meio poroso.....	62
3.9 – Ensaio realizados em coluna.....	64
3.9.1 – Determinação de H ₂ O ₂	68
3.9.2 – Determinação dos BTEX por cromatografia gasosa.....	69
3.9.3 – Determinação do carbono orgânico total (TOC).....	70
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
4.1 – Testes iniciais.....	71
4.2 – Espécies não reativas.....	72
4.2.1 – Experimentos realizados no laboratório.....	72
4.2.1.1 – Difusão pela ação da gravidade.....	72
4.2.1.2 - Difusão utilizando pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm.....	75
4.2.2 – Experimentos realizados <i>in-situ</i>	79
4.3 – Espécies reativas.....	85
4.3.2 – Experimentos realizados no laboratório.....	88
4.3.2.1 - Injeção utilizando uma pressão de 0,5 atm.....	88
4.3.2.2 - Verificação das respostas individuais dos eletrodos indicadores de aço frente à adição do oxidante.....	90

4.3.3 – Experimentos realizados <i>in-situ</i>	93
4.3.3.1 - Difusão utilizando pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm	93
4.4 – Ensaio realizado em coluna	96
4.4.1 – Caracterização da coluna	96
4.4.2 – Verificação das respostas dos sensores.....	97
4.4.3 – Resposta dos sensores frente à adição de água e gasolina.....	98
4.4.4 – Ensaio realizado sob recirculação.....	100
4.4.5.1 – Ensaio realizado com o Fentox [®] na proporção de 500:5 mg L ⁻¹ (H ₂ O ₂ :Fe ²⁺)	106
4.4.5.2 – Ensaio realizado com o Fentox [®] na proporção de 4000:40 mg L ⁻¹ (H ₂ O ₂ :Fe ²⁺)	110
4.4.6 – Interpretação matemática dos ensaios com coluna	116
4.5 - Estudo de caso	123
5 - CONCLUSÕES.....	127
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Valores orientadores de concentração para solos e águas subterrâneas segundo a CETESB	8
TABELA 2 – Composição típica da gasolina	10
TABELA 3 – Valores de solubilidade e coeficiente de partição octanol-água para alguns hidrocarbonetos aromáticos e alguns alifáticos	12
TABELA 4 – Variação da solubilidade dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno em fase aquosa na presença de etanol.....	14
TABELA 5 – Potencial padrão de redução para algumas espécies oxidantes.....	15
TABELA 6 – Comparação de custos entre várias tecnologias de remediação.....	17
TABELA 7 – Porosidade total para diferentes tipos de solos	35
TABELA 8 – Faixa de valores de permeabilidade intrínseca e condutividade hidráulica para vários materiais não consolidados	38
TABELA 9 – Condições cromatográficas otimizadas para determinação dos BTEX	70
TABELA 10 – Resultados obtidos no experimento inicial para verificação da eficiência do sistema proposto para o monitoramento da percolação	71
TABELA 11 – Caracterização da coluna sob duas condições: somente areia e areia contaminada com gasolina	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas percorridas desde uma possível fonte primária de contaminação de uma área de risco tendo como etapa final a presença dos receptores. Fonte: CETESB, 2006a	3
Figura 2 – Distribuição das áreas contaminadas cadastradas por atividade no Estado de São Paulo até setembro de 2006. Fonte: CETESB, 2006b	7
Figura 3 – Representação das estruturas químicas dos BTEX	11
Figura 4 – Determinações de BTEX total para três poços de monitoramento em seis campanhas para injeção do oxidante.	18
Figura 5 - Efeito da dispersão mostrando a evolução da região de transição em função do tempo de percolação caracterizada pela substituição da água por uma substância de concentração inicial C_0	20
Figura 6 - Curva de ruptura mostrando a variação da concentração de uma solução presente no efluente de uma coluna em função do volume de solução percolado	21
Figura 7 – Ciclo hidrológico (TRO: tempo de residência da água nos oceanos; TRC: tempo de residência da água no continente e TRA: tempo de residência da água na atmosfera)	27
Figura 8 – Classificação da subsuperfície quanto à presença de água	29
Figura 9 – Experimento realizado para formulação da Lei de Darcy	31
Figura 10 – Instrumentação desenvolvida, inicialmente, para testar a eficiência do monitoramento da difusão proposto.	42
Figura 11 – Circuito montado para o monitoramento da variação do sinal da condutância.	43
Figura 12 – Sistema montado para a realização dos experimentos iniciais para verificação da eficiência do sistema proposto para monitoramento da percolação de um soluto por um meio poroso	43
Figura 13 – Sistema desenvolvido para o monitoramento da difusão de solutos em meio poroso contendo: 1) barra de aço inoxidável; 2) sensores (parafusos de aço	

inoxidável); 3) chave analógica; 4) condutivímetro ou potenciômetro e 5) microcomputador.....	45
Figura 14 – Esquema mostrando o circuito desenvolvido para a multiplexação e controle de um conjunto completo para uma barra contendo 8 sensores	46
Figura 15 – Sistema para medir difusão em meio poroso consistindo de: 1) barra de aço inoxidável; 2) parafuso de aço inoxidável e 3) anel de Teflon®	48
Figura 16 – Barras de aço inoxidável contendo os sensores igualmente espaçados para medida da condutância.	48
Figura 17 – Sistema montado para a deposição de cloreto na superfície do fio de prata.	50
Figura 18 – Esquema mostrando: (A) fio de Ag/AgCl preso ao suporte de PVC e (B) suporte de PVC, contendo o fio de prata, dentro da barra de aço inoxidável (recoberto internamente e externamente com tinta epóxi)	51
Figura 19 – Sistema desenvolvido para o monitoramento da difusão das espécies reativas em meio poroso contendo: 1) barra de aço inoxidável; 2) eletrodos indicadores (parafusos); 3) chave analógica; 4) potenciômetro; 5) microcomputador e 6) eletrodo de referência construído. Desenho fora de escala	52
Figura 20 – Imagem da tela do computador mostrando a interface do programa desenvolvido para o monitoramento da difusão das espécies não reativas...	54
Figura 21 – Imagem da tela do computador mostrando a interface do programa desenvolvido para o monitoramento da difusão das espécies reativas.....	55
Figura 22 - Sistema utilizado para a determinação da condutividade hidráulica.....	57
Figura 23 – Sistema preparado para injeção sob pressão contendo: 1) duas barras com oito eletrodos cada; 2) ponteira de injeção; 3) condutivímetro ou potenciômetro; 4) circuito contendo as chaves analógicas; 5) recipiente contendo a solução; 6) recipiente contendo o meio poroso e 7) microcomputador.....	59
Figura 24 – Ponteira utilizada para injeção das soluções no meio poroso.....	60
Figura 25 – Variação do sistema montado para estudo de difusão em laboratório para espécies reativas contendo: 1) barras com os sensores; 2) eletrodo de	

referência construído e 3) ponteira de injeção da solução de peróxido de hidrogênio 3 % (v/v).....	60
Figura 26 - Esquema utilizado para a determinação da condutividade hidráulica <i>in-situ</i>	61
Figura 27 – Trado tipo holandês empregado para abertura do furo	62
Figura 28 – Sistema montado para estudo de difusão <i>in-situ</i> contendo: 1) recipiente com a solução; 2) cilindro de ar comprimido; 3) ponteira de injeção; 4) barras contendo os sensores; 5) microcomputador; 6) condutivímetro e/ou potenciômetro e 7) circuito contendo as chaves analógicas.....	63
Figura 29 – Sistema desenvolvido para estudo em coluna contendo: 1) coluna com o meio poroso; 2) sensores (parafusos de aço inoxidável; 3) furos para retirada de amostra; 4) eletrodo de referência; 5) chave analógica; 6) potenciômetro; 7) microcomputador.....	66
Figura 30 – Sistema montado para os experimentos de percolação em coluna contendo: 1) sensores (parafusos de aço inoxidável; 2) furos para retirada de amostra de solo e 3) coluna	67
Figura 31 – Detalhes do eletrodo de referência contendo: 1) fio de Ag/AgCl; 2) suporte de PVC; 3) tubo de PVC e 4) coluna	68
Figura 32 – Variação espaço-temporal em tempo real da pluma de uma espécie não reativa injetada no meio poroso sob a ação da gravidade (5 L h^{-1}).	74
Figura 33 – Variação espaço-temporal em tempo real da pluma de uma espécie não reativa injetada no meio poroso sob a ação de uma pressão manométrica de $0,5 \text{ atm}$ (300 L h^{-1}).....	76
Figura 34 – Variação espaço-temporal em tempo real da pluma de uma espécie não reativa injetada no meio poroso sob a ação de uma pressão manométrica de $1,0 \text{ atm}$ (570 L h^{-1})	77
Figura 35 – Variação espaço-temporal <i>in-situ</i> em tempo real da pluma de uma espécie não reativa utilizando uma pressão manométrica de $0,5 \text{ atm}$	81
Figura 36 – Variação espaço-temporal <i>in-situ</i> em tempo real da pluma de uma espécie não reativa utilizando uma pressão manométrica de $1,0 \text{ atm}$	82

Figura 37 - Variação dos valores de potencial redox em função da concentração (mol L ⁻¹) de peróxido (escala logarítmica) para diversos tipos de combinações usando eletrodos indicadores construídos em aço e platina frente ao eletrodo de referência comercial e construído no laboratório.....	87
Figura 38 – Resultados das medidas de potencial redox em tempo real realizadas em experimento no laboratório para duas barras distintas (1 e 2) contendo cada uma 8 sensores.	89
Figura 39 – Variação dos valores de potencial para os sensores individualmente em três barras distintas (1, 2 e 3) frente à mesma solução de H ₂ O ₂ 2 % (v/v).....	91
Figura 40 – Variação dos valores de potencial para os sensores individualmente em três barras distintas (4, 5 e 6) frente à mesma solução de H ₂ O ₂ 2 % (v/v).....	92
Figura 41 – Monitoramento <i>in-situ</i> da variação espaço-temporal da pluma de uma espécie reativa para as barras 1, 2 e 3. As setas indicam a supressão e o reinício da injeção do oxidante	94
Figura 42 – Monitoramento <i>in-situ</i> da variação espaço-temporal da pluma de uma espécie reativa para as barras 3, 4 e 5. As setas indicam a supressão e o reinício da injeção do oxidante	95
Figura 43 – Resposta dos sensores quando adicionado o Fentox.....	98
Figura 44 – Adição de água na coluna contendo areia	99
Figura 45 – Adição de gasolina na coluna contendo areia.....	99
Figura 46 – Variação do potencial em função do tempo de experimento referente à adição de água na coluna contendo areia contaminada	101
Figura 47 - Variação do potencial em função do tempo de experimento referente à adição do Fentox [®] na coluna contendo areia contaminada.....	102
Figura 48 – Variação dos valores de potencial médio e da degradação dos BTEX e do TOC em função do tempo para o experimento com adição de água	104
Figura 49 – Variação dos valores de potencial médio, da degradação dos BTEX e do TOC em função do tempo para o experimento com adição do Fentox [®]	105
Figura 50 - Variação do potencial em função do tempo de experimento	107

Figura 51 – Variação dos valores de potencial e da degradação dos BTEX em função do tempo de reação para o sistema operando sob passagem única do Fentox [®] pela coluna	109
Figura 52 – Variação dos valores de potencial e da degradação do TOC em função do tempo de reação no sistema operando sob passagem única do Fentox [®] pela coluna	109
Figura 53 - Variação do potencial em função do tempo de experimento realizado sob passagem única para os três eletrodos localizados na superfície (1), meio (2) e fundo (3) da coluna contendo o meio poroso contaminado com gasolina....	111
Figura 54 – Variação dos valores de potencial médio e da degradação do TOC em função do tempo de reação	112
Figura 55 – Variação dos valores de potencial médio e da degradação dos BTEX em função do tempo de reação	113
Figura 56 – Curva de ruptura do experimento realizado em uma coluna de leito fixo sob passagem única do oxidante mostrando a variação da concentração de H ₂ O ₂ presente no efluente da coluna em função do tempo de experimento (T _B : tempo no ponto de ruptura, T _E : tempo no ponto de exaustão, C _B : concentração de H ₂ O ₂ no ponto de ruptura, C _E : concentração de H ₂ O ₂ no ponto de exaustão e C _o : concentração inicial de H ₂ O ₂)	114
Figura 57 – Sistema montado contendo: A) computador, condutivímetro e circuito contendo as chaves analógicas; B) recipiente pressurizado contendo a solução de NaCl 0,2 mol L ⁻¹	124
Figura 58 – Sistema montado mostrando: A) ponteira de injeção e B) barras de 1,5 m contendo os sensores	124
Figura 59 – Resultados obtidos pelo estudo de caso realizado em um posto de combustível mostrando a ponteira por onde a solução foi injetada, e duas barras de 1,5 m de comprimento contendo 12 sensores cada uma para medir a condutância. A seta vermelha indica o único sensor que acusou a chegada da solução	125
Figura 60 – Perfil pedológico da área de experimento	126

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Áreas contaminadas

O enfoque principal deste trabalho é o de gerar dados para um melhor entendimento dos mecanismos de transporte em meio poroso envolvidos nos Processos Oxidativos Avançados (POA), utilizados na remediação de solos e águas subterrâneas contaminados por compostos orgânicos. Como exemplo de contaminantes orgânicos, pode-se citar os monoaromáticos, especificamente benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos por BTEX. Tais compostos são constituintes da gasolina e estão presentes nestas matrizes ambientais oriundos do vazamento de tanques de estocagem subterrâneos, ou mesmo superficiais, presentes, principalmente, em postos de combustíveis.

Esse tipo de problema insere os postos de combustíveis dentro de um contexto amplo e atual relacionado a áreas contaminadas, que segundo a CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo), pode ser definida como: “um local onde há comprovadamente contaminação causada pela introdução de substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, de forma planejada ou acidental. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se no ar, nas águas superficiais, no solo, nos sedimentos, ou nas águas subterrâneas. Estes poluentes ou contaminantes podem ainda serem transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como por exemplo, o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais ou qualidades e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores” (CETESB, 2001).

Devido ao crescente número de casos de contaminações de solos e águas subterrâneas e, conseqüentemente o número de áreas contaminadas, especificamente no Estado de São Paulo, o órgão fiscalizador de meio ambiente (CETESB) iniciou um levantamento para avaliar quais eram as principais áreas que apresentavam risco. Este levantamento foi realizado através de um sistema de cadastro que recebe informações

sobre as áreas potencialmente contaminadas, áreas suspeitas de contaminação e as áreas comprovadamente contaminadas. Este cadastro é alimentado com informações sobre os locais onde a CETESB tem atuação voltada à identificação e remediação de áreas contaminadas, como subsídio ao controle ambiental, a reutilização do solo e ao planejamento urbano.

Dentre os vários problemas gerados pelas áreas cadastradas e consideradas como contaminadas, Sánchez (1998) aponta três problemas principais: existência de riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas e restrições ao desenvolvimento urbano e imobiliário das propriedades.

Sendo assim, uma área é considerada contaminada quando, após uma investigação confirmatória, isto é, amostragem e análise química de solos ou das águas subterrâneas, são detectados valores de concentrações dos contaminantes superiores aos valores de intervenção estabelecidos pela CETESB por meio do "Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo" ou a presença de fase livre do contaminante (gasolina, solvente, etc). Posteriormente serão mostrados casos onde tais limites são ultrapassados, caracterizando a presença de uma possível área contaminada.

Na Figura 1 são mostradas, detalhadamente, as etapas percorridas desde o início de uma possível contaminação, ou seja, as fontes primárias e secundárias, os mecanismos de transportes até as matrizes ambientais, rotas de exposição e finalmente a chegada aos receptores, que é a maior preocupação quando se trata do cadastro de áreas contaminadas.

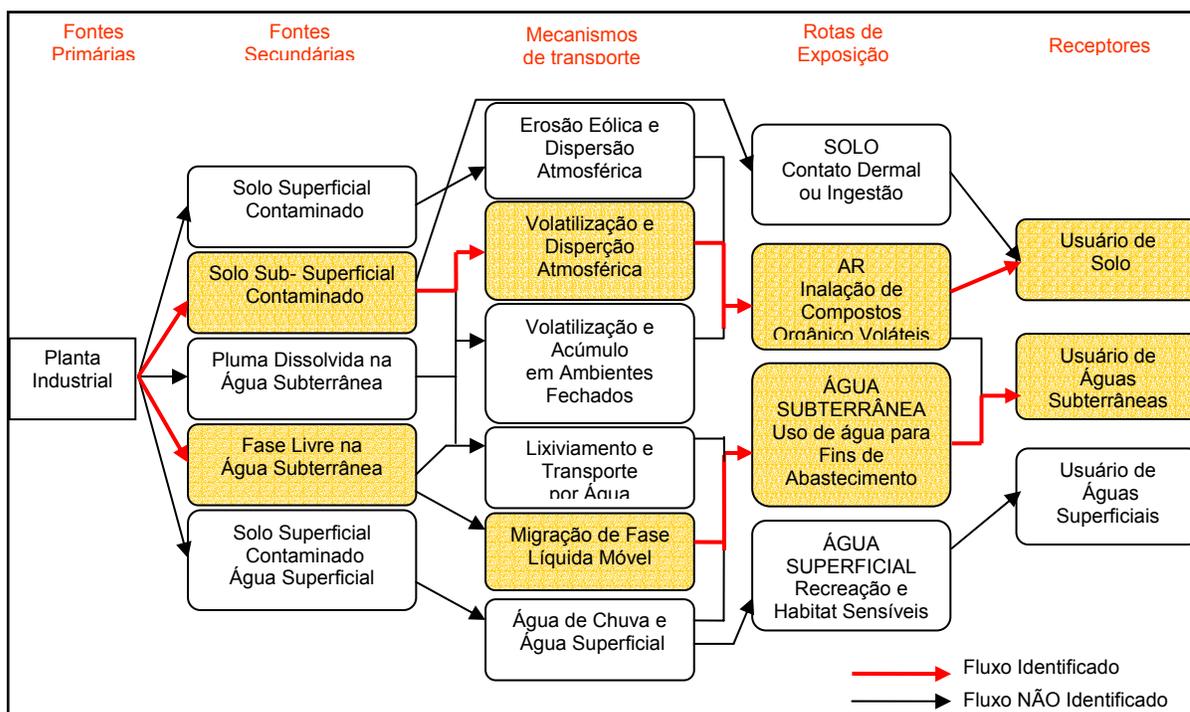


Figura 1 – Etapas percorridas desde uma possível fonte primária de contaminação de uma área de risco tendo como etapa final a presença dos receptores. Fonte: CETESB, 2006a

Após todas as etapas serem avaliadas e confirmando-se a possibilidade da existência de uma área contaminada com possível risco aos receptores, seja por qualquer tipo de atividade, existe um cronograma a ser seguido fornecido pela CETESB (2007), por meio do seu manual de gerenciamento de áreas contaminadas, para a implantação do processo de remediação do local para que o mesmo possa ser liberado para o uso, sendo eles:

a) investigação para remediação: selecionar, dentre as várias opções de técnicas existentes, aquelas, ou combinações destas, que são possíveis e legalmente permissíveis para o caso considerado. Devem ser levados em consideração os seguintes itens:

- levantamento das técnicas de remediação;
- elaboração do plano de investigação;
- execução de ensaios piloto em laboratório e em campo;

- realização de monitoramento e modelagem matemática;
- interpretação dos resultados;
- definição das técnicas de remediação;

b) Projeto de remediação: deve ser elaborado para ser utilizado como a base técnica para o órgão gerenciador ou órgão de controle ambiental avaliar a possibilidade de autorizar ou não a implantação e operação dos sistemas de remediação propostos. Dessa forma, o projeto de remediação deverá conter todas as informações sobre a área contaminada.

c) Remediação: consiste na implementação de medidas que resultem no saneamento da área contaminada e/ou na contenção e isolamento dos contaminantes, de modo a atingir os objetivos aprovados a partir do projeto de remediação. O encerramento dessa etapa se dará após a anuência do órgão de controle ambiental, quando os níveis definidos no projeto de remediação forem atingidos.

d) Monitoramento: durante as ações de remediação, a área deverá permanecer sob contínuo monitoramento, por período de tempo a ser definido pelo órgão de controle ambiental. Os resultados do monitoramento serão utilizados para verificar a eficiência da remediação, propiciando observar se os objetivos desta estão sendo atingidos ou não.

Embora a etapa de remediação seja extremamente importante, cabe salientar que ela é o último passo de uma série de procedimentos hierarquizados que tem como objetivo final a descontaminação de uma área de risco. Etapas como a caracterização da área de abrangência, do tipo da contaminação, determinação dos valores-alvo que devem ser atingidos e a eficiência do(s) métodos(s) de tratamento investigado(s) são determinantes para o sucesso da remediação propriamente dita e, caso estas etapas sejam feitas com todo o critério possível, a viabilidade econômica pode ser estimada com maior segurança, otimizando o tratamento (CETESB, 2001).

Após a avaliação e a conclusão de todas as etapas propostas, caberá ao órgão ambiental fazer a liberação ou não da área que passou por todo o processo acima proposto, desde a investigação até o monitoramento após a remediação. Cabe ressaltar que para a liberação da área, os valores alvos dos contaminantes presentes a serem atingidos são baseados ou em ações corretivas levando em consideração a análise de

risco ou nos padrões de potabilidade previstos pelo Ministério da Saúde através da Portaria nº 518 de 25 de março de 2004 (MS, 2004), para o caso das águas subterrâneas.

1.2 - Contaminações de solos e águas subterrâneas

Os solos podem atuar, freqüentemente, como um “filtro”, com a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alterações da qualidade desta matriz devido ao efeito cumulativo da contínua deposição de poluentes atmosféricos, à aplicação de agrotóxicos assim como fertilizantes e à disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (Moreira-Nodermann, 1987).

A partir do momento em que o solo começa a perder esta sua tolerância em degradar ou imobilizar os contaminantes, devido justamente ao aumento significativo das concentrações de tais contaminantes, a sua capacidade em permitir a mobilidade de qualquer fluido pelos seus poros está relacionada com sua porosidade, ou seja, solos com baixa capacidade de permeação tendem a reter mais as impurezas nele presentes e vice versa. Este é um fator relevante, visto que os compostos orgânicos monoaromáticos provenientes da gasolina (BTEX), por exemplo, podem sofrer biodegradação se permanecerem imobilizados por um longo período de tempo dentro dos poros do solo, enquanto que para solos com alta permeabilidade, a probabilidade de tais compostos atingirem as águas subterrâneas é maior, acarretando em um aumento no tamanho da área degradada.

Devido aos crescentes casos documentados referentes a contaminações de solos, seja por compostos orgânicos ou outro tipo de contaminante, percebe-se que esta capacidade de atenuação assim como a imobilização característica desta matriz está, com o passar do tempo, cada vez mais próxima de um limite máximo, cujas conseqüências são sentidas quando o destino final dos contaminantes são as águas subterrâneas, a qual são utilizadas, entre muitos casos, para o consumo humano.

Um fator importante a ser ressaltado está relacionado com a contaminação dos solos (zona insaturada), ou seja, antes do alcance dos contaminantes nas águas subterrâneas, visto que os mesmos podem estar distribuídos na zona insaturada nas

formas de fase residual, fase vapor e fase adsorvida. Dependendo do tipo de fase em que o contaminante se encontra e também das características do meio, sua remoção direta do solo ou sua percolação até a água subterrânea será maior ou menor. Este fator está diretamente relacionado com as possibilidades existentes para a promoção da remediação dos solos, que aqui neste caso será dado ênfase aos processos oxidativos avançados.

Para este tipo específico de remediação, é de extrema importância a caracterização do meio poroso no qual o contaminante está presente, assim como também a sua fase. Cada tipo de solo (argiloso, arenoso, etc) tem uma permeabilidade específica, que está relacionada com a sua condutividade hidráulica, o que influencia diretamente na difusão do oxidante, processo este que é a base dos processos oxidativos, cuja eficácia exige que este entre em contato com os compostos orgânicos ocasionando a total mineralização dos mesmos pelo processo da oxidação química.

1.2.1 - Vazamentos por postos de combustíveis

Com relação aos problemas mencionados relativos ao aumento das áreas contaminadas, principalmente no que diz respeito à contaminação de solos e águas subterrâneas, atualmente há uma grande preocupação com as crescentes contaminações de solos e águas subterrâneas por derivados de petróleo oriundos do vazamento de tanques de estocagem subterrâneos presentes em postos de combustíveis. Para este tipo específico de contaminação, várias técnicas de remediação têm sido amplamente utilizadas. No entanto, a utilização dos POA, embora comprovadamente eficiente, ainda é muito pouco praticado no Brasil.

Para que se possa dimensionar a magnitude deste tipo específico de problema ambiental, até setembro de 2006 a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA) contabilizou mais de 464.728 casos de vazamentos de tanques de estocagem, sendo que dentre estes, 350.813 já completaram ou estão em fase de completarem o processo de remediação (EPA, 2006).

No Brasil existem aproximadamente 27.000 postos de gasolina e, especificamente no Estado de São Paulo, segundo dados oficiais levantados pela CETESB ocorreram 33 casos de vazamentos em 1997, 69 em 1998, 67 em 1999, 54

em 2000 e 38 casos em 2001, sendo que na maioria das vezes estes vazamentos ocorreram pela falta de manutenção dos tanques de estocagem de combustível, assim como pela falta de treinamento e de pessoal adequado para a detecção prévia do problema.

Um dado que se deve levar em consideração é que na década de 70 houve um aumento significativo no número de postos de gasolina no país, e como a vida útil dos tanques de armazenamento é de aproximadamente 25 anos, supõe-se que os mesmos já estejam em fase de substituição, caso contrário, pode-se aumentar ainda mais o número de casos de vazamentos e, conseqüentemente, de áreas contaminadas.

Na Figura 2 é apresentada a distribuição das áreas contaminadas cadastradas no Estado de São Paulo, por atividade, até novembro de 2006. Nota-se que 74 % das áreas cadastradas são oriundas de postos de combustíveis (CETESB, 2006b). Analisando-se estes dados tem-se uma idéia do por que da crescente preocupação com este tipo específico de contaminação de solos e águas subterrâneas.

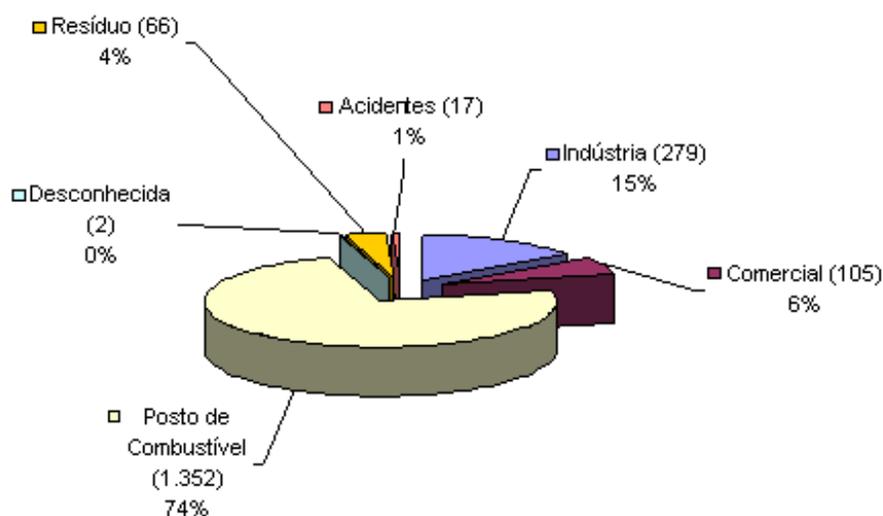


Figura 2 – Distribuição das áreas contaminadas cadastradas por atividade no Estado de São Paulo até setembro de 2006. Fonte: CETESB, 2006b

Em vista deste tipo de problema de contaminação, a resolução CONAMA nº 273, determina a obrigatoriedade de licenciamento ambiental de postos de combustíveis, sistemas retalhistas, postos de abastecimentos próprios e postos flutuantes, sendo

extensiva a todos os empreendimentos novos ou já existentes assim como nos casos de reforma e ampliação das instalações (CONAMA, 2000).

Com o intuito de promover a diminuição dos problemas de contaminações de solos e águas subterrâneas, a CETESB estabeleceu valores orientadores para alguns compostos alvos previstos para serem monitorados de acordo com a legislação vigente. Dentre tais compostos, destacam-se benzeno, tolueno e xilenos, compostos estes comprovadamente oriundos do derramamento de derivados de petróleo, cujos valores encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1 – Valores orientadores de concentração para solos e águas subterrâneas segundo a CETESB

Substância	Solo (mg kg ⁻¹ de massa seca)					Água Subterrânea (µg L ⁻¹)
	Ref.	Prevenção	Intervenção			Intervenção
			Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
Benzeno	na	0,03	0,06	0,08	0,15	5 ⁽¹⁾
Tolueno	na	0,14	30	30	75	700 ⁽²⁾
Etilbenzeno	na	6,2	35	40	95	300
Xilenos	na	0,13	25	30	70	500 ⁽¹⁾

1: Padrão de potabilidade da Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde para substâncias que apresentam risco à saúde

2: Padrão de potabilidade da Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde para aceitação do consumo (critério organoléptico)

na: não se aplica a compostos orgânicos

FONTE: CETESB, 2001

Deve-se salientar que os problemas enfrentados por este tipo específico de contaminação podem ocasionar também a degradação ambiental de áreas urbanas ou mesmo agrícolas que circundam os postos, ressaltando que a maioria dos produtos encontrados nos derivados de petróleo pode causar algum dano ao corpo humano através da ingestão de produtos contaminados, inalação por volatilização, ou mesmo pela absorção direta pela pele.

Silva e colaboradores (2002), por exemplo, em um estudo referente a um vazamento de gasolina proveniente de um posto de combustíveis localizado no Bairro Brisa Mar em Itaguaí, Rio de Janeiro, encontraram os seguintes valores de concentrações nas águas subterrâneas no ano de 1998: benzeno, $800 \mu\text{g L}^{-1}$, tolueno $600 \mu\text{g L}^{-1}$ e xilenos $900 \mu\text{g L}^{-1}$, valores esses acima do recomendado pelo padrão de potabilidade do Ministério da Saúde. Para este caso, nos poços onde foram coletadas estas amostras de águas subterrâneas, as mesmas foram consideradas inadequadas para consumo para a população do bairro, já que existe a possibilidade do desenvolvimento de doenças, como por exemplo, alguns tipos de câncer.

Greenberg e colaboradores (1998), em um trabalho semelhante, encontraram valores de concentração total de BTEX em águas subterrâneas na ordem de $25000 \mu\text{g L}^{-1}$ em um sítio em New Jersey, NJ, EUA, localizado próximo a prédios residenciais.

Problema semelhante também foi estudado por Kao & Prosser (2001) em um sítio localizado em Wagram, NC, EUA. Foi coletada água subterrânea cujo nível d'água está a aproximadamente 1,2 m sendo obtidos os seguintes valores de concentrações para BTEX: benzeno $5892 \mu\text{g L}^{-1}$, tolueno $3201 \mu\text{g L}^{-1}$, etilbenzeno $989 \mu\text{g L}^{-1}$ e xilenos $2380 \mu\text{g L}^{-1}$. A agência de proteção ambiental americana (EPA) estabelece os seguintes limites de potabilidade em águas subterrâneas para benzeno, tolueno e xilenos: $5 \mu\text{g L}^{-1}$, $40 \mu\text{g L}^{-1}$ e $20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Pela comparação dos valores obtidos por estes autores, ressaltam-se os problemas ambientais enfrentados decorrentes de derramamento de gasolina, visto que todos os valores obtidos ultrapassam os limites de referência estabelecidos.

Cabe lembrar que para os estudos acima citados os contaminantes alvo principais são os BTEX. Esta crescente preocupação com este tipo de contaminação está relacionada com os riscos ocasionados principalmente à saúde humana, visto que o benzeno, por exemplo, é reconhecidamente causador de câncer e vários tipos de leucemia (IARC, 1982).

Dentro deste contexto de contaminação e, mais especificamente com relação a vazamentos de derivados de petróleo, de acordo com Gibotti (2000), a ocorrência de vazamentos de hidrocarbonetos configura perigo constante de incêndio ou explosão

nos locais atingidos. Vapores de gasolina podem explodir sem ignição prévia ao atingirem concentrações da ordem de 14.000 ppm no ar, quando a mistura de combustível mais comburente é suficiente para que haja combustão espontânea. Além disso, vários compostos orgânicos presentes na composição da gasolina e do óleo diesel são cientificamente comprovados como sendo carcinogênicos ou prováveis causadores de câncer.

1.2.2 - Características da gasolina

Para um melhor entendimento da magnitude dos problemas ambientais ocasionados pelo derramamento de gasolina em solos e águas subterrâneas é necessário saber as características deste contaminante.

O processamento inicial de beneficiamento do petróleo bruto envolve a separação em uma série de frações, pelo processo de destilação, caracterizadas por intervalos característicos de temperatura e pressão. Além da destilação, numerosos processos para o refinamento são utilizados para otimizar a obtenção de determinados tipos de produtos específicos. A gasolina é o produto de uma combinação de numerosos fluxos de refinamento, sendo que vários aditivos são utilizados para obter um produto de alta qualidade para um melhor desempenho dos motores (Dehaini, 2001).

De acordo com Alberici (2002), a gasolina é uma mistura complexa de, principalmente, hidrocarbonetos, sendo que a composição depende do tipo de petróleo assim como o método de produção. Na Tabela 2 é mostrada a composição típica da gasolina.

TABELA 2 – Composição típica da gasolina

Constituinte	Concentração (% v/v)
Alcanos (C ₃ -C ₁₀ n-alcanos e C ₄ -C ₁₃ isoalcanos) e cicloalcanos (C ₅ -C ₁₃)	56
Alcenos (C ₂ -C ₁₂)	10
Hidrocarbonetos aromáticos (C ₆ -C ₁₂)	33
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	1

Mais especificamente, o exame detalhado dos componentes da gasolina em relação aos riscos ocasionados à saúde humana revela a existência de dois grupos distintos de hidrocarbonetos: os monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) que correspondem entre 10 e 59 % (m/m) da composição e os alifáticos (C5 – C12) que correspondem entre 41 e 62 % da composição da gasolina. Na Figura 3 são mostradas as estruturas químicas dos BTEX.

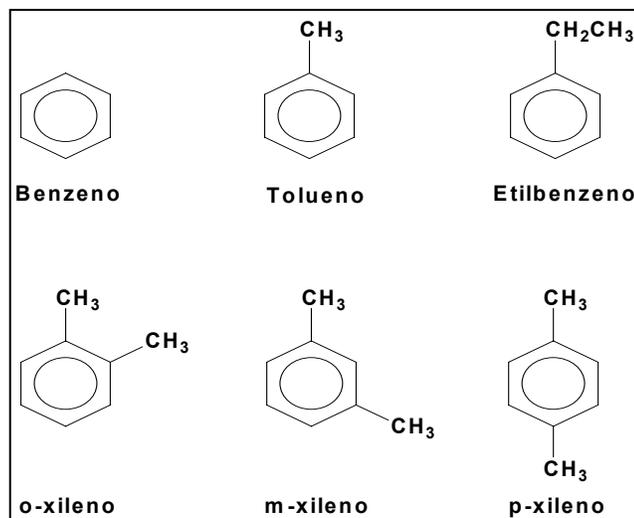


Figura 3 – Representação das estruturas químicas dos BTEX

Segundo Silva *et alii* (2002), os maiores problemas de contaminação oriundos do derramamento de derivados de petróleo, principalmente gasolina, provenientes de postos de serviços são atribuídos justamente aos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), os quais são os constituintes mais solúveis e mais móveis.

Para se ter uma base das concentrações dos BTEX encontradas na gasolina brasileira, dados levantados pela Central Analítica da Unicamp revelaram que tolueno e xilenos são os compostos monoaromáticos presentes em maior quantidade. Os resultados tomaram como base a análise de 62 amostras de gasolina comum e 21 amostras de gasolina aditivada. Para o caso da gasolina comum, foram obtidas as seguintes concentrações: 0,3 mg L⁻¹ para benzeno, 2,3 mg L⁻¹ para tolueno, 0,1 mg L⁻¹ para etilbenzeno e 2,2 mg L⁻¹ para os xilenos. Com relação à gasolina aditivada foram encontrados 0,4 mg L⁻¹ para benzeno, 2,4 mg L⁻¹ para tolueno, valores abaixo de 0,1 mg L⁻¹ e 2,4 mg L⁻¹ para os xilenos.

Os compostos monoaromáticos são, geralmente, mais tóxicos que os alifáticos de mesmo número de carbono e são, também, mais móveis em função da sua solubilidade em água ser da ordem de 3 a 5 vezes maior. Os monoaromáticos têm uma maior mobilidade, também, no sistema solo-água, com o coeficiente de partição octanol-água de duas a quatro vezes menor que os alifáticos, sendo que quanto menor o valor do coeficiente octanol-água menos provável que ele sofra absorção pela matéria orgânica presente no solo (Watts, 2005; Fetter, 1993).

Para um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos existentes a respeito do transporte de hidrocarbonetos monoaromáticos nas zonas tanto insaturada como saturada, o coeficiente de partição octanol-água se torna um parâmetro importante, pois um menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção no solo e, conseqüentemente, um transporte preferencial pela água. Além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento, os compostos aromáticos apresentam uma maior toxicidade crônica do que os hidrocarbonetos alifáticos (Tiburtius e Peralta-Zamora, 2004).

Na Tabela 3 são mostrados os resultados comparativos para solubilidade e para o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) entre alguns compostos aromáticos e alguns alifáticos.

TABELA 3 – Valores de solubilidade e coeficiente de partição octanol-água para alguns hidrocarbonetos aromáticos e alguns alifáticos

Composto	Solubilidade em água (mg L⁻¹)	Log K_{ow}
Benzeno	1760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xilenos	163-185	2,95-3,26
Nonano	0,122	4,67
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

1.2.3 – A presença de etanol na gasolina comercial

De acordo com a legislação brasileira vigente, a gasolina comum tipo C vendida comercialmente nos postos de combustíveis deve ser acrescida de 20 a 25 %, em volume, de álcool etílico anidro combustível, segundo a lei nº 10.696/2003 (ANP, 2006). Este composto oxigenado, além de aumentar a eficiência dos motores automotivos, aumentando o índice de octanagem, também atua no sentido de diminuir a emissão atmosférica de monóxido de carbono assim como compostos precursores do ozônio (Adam *et alli*, 2002). Esta adição de etanol também está baseada no fato de que o Brasil é um grande produtor de cana de açúcar e conseqüentemente produz etanol com baixo custo fazendo diminuir, também, o preço final da gasolina para o consumidor.

Um dos problemas decorrentes da adição de etanol está no fato deste composto oxigenado ocasionar um aumento na solubilidade da gasolina e, sendo assim, quando ocorre um derramamento dos tanques de estocagem subterrâneos e a gasolina entra em contato com a água, o álcool existente neste combustível, sendo completamente miscível em água, ocasionará em um aumento da pluma de contaminação na água subterrânea. Uma alta concentração de etanol na água pode, então, facilitar a transferência dos BTEX presentes na gasolina para a fase aquosa, ocasionado justamente pelo aumento da solubilidade destes hidrocarbonetos monoaromáticos na água subterrânea, processo este denominado de efeito cossolvência (Corseuil *et alli*, 2004; Corseuil e Fernades, 1999; Adam *et alli*, 2002; Heermann e Powers, 1998).

Para demonstrar este problema específico de cossolvência, Corseuil e colaboradores (1997) realizaram um estudo para verificar o aumento da solubilidade dos compostos orgânicos monoaromáticos variando-se o teor de etanol na gasolina. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

TABELA 4 – Variação da solubilidade dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno em fase aquosa na presença de etanol

Etanol (%)	Benzeno (mg L ⁻¹)	Tolueno (mg L ⁻¹)	Orto-xileno (mg L ⁻¹)
0,0	1757,7	567,0	202,0
1,0	1819,2	595,8	224,8
2,2	1848,8	630,1	247,9
4,0	1924,2	670,9	263,7
10,0	2123,2	774,2	296,9
16,0	2312,0	922,0	391,2
22,0	2520,1	1036,0	527,5

Pelos resultados obtidos, observa-se que houve um aumento na solubilidade para todos os solutos em função do aumento do teor de etanol na gasolina. Com 10 % de etanol, as solubilidades dos mesmos excederam a solubilidade da água pura por um fator de 1,2, 1,4 e 1,5 para o benzeno, tolueno e orto-xileno, respectivamente. Ainda, os resultados comprovam que a mistura do álcool à gasolina ocasionará o efeito de cossolvência em caso de contaminação do lençol freático, ou seja, quando esta gasolina entrar em contato com a água, o álcool presente neste combustível deverá passar totalmente para a fase aquosa e aumentará ainda mais as concentrações destes compostos no aquífero. A existência do efeito cossolvência em caso de derramamento de gasolina tem grandes implicações nos processos de remediações de áreas contaminadas, uma vez que o aumento das concentrações dos compostos orgânicos monoaromáticos e solos e águas subterrâneas ocasionarão, entre outras coisas, em um aumento nos custos dos processos de remediações.

1.3 - Processos Oxidativos Avançados

Embora a atenuação natural e a bioremediação sejam considerados um meio econômico para o tratamento de solos contaminados, nem sempre o tempo necessário para que se atinjam as concentrações alvo permite seu uso, sendo assim, os processos oxidativos avançados (POA) podem ser utilizados quando estes limites de tempo e outras logísticas se tornam hierarquicamente mais importantes (Greenberg *et alli*,

1998). Por exemplo, a utilização de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisado pelo Fe^{2+} para formar o radical hidroxila ($\bullet OH$), é um processo de oxidação avançado que tem sido largamente utilizado para o tratamento de superfície, sub-superfície do solo e águas subterrâneas (Watts *et alli*, 2000).

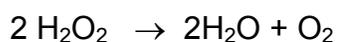
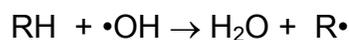
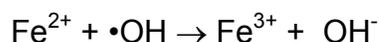
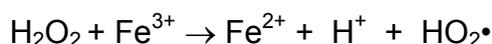
Muitas pesquisas foram desenvolvidas em laboratórios para a verificação da eficiência da aplicação do Reagente de Fenton, e mais recentemente, na década de 1990, houve um crescimento substancial na aplicação deste reagente em remediações *in-situ* de solos e águas subterrâneas. Este processo de remediação emergente a qual o oxidante é injetado diretamente *in-situ* é conhecido como ISCO (*In-situ* Chemical Oxidation). Deve-se ressaltar que ISCO também pode ser aplicado utilizando outros tipos de oxidantes, tais como: permanganato, ozônio e persulfato, dependendo do tipo de contaminante presente no meio (EPA, 2002; Crimi e Siegrist, 2002).

Para que se possa dimensionar a eficiência dos POA, utilizando o reagente de Fenton, os radicais hidroxilas gerados pela reação entre o H_2O_2 e o Fe^{2+} são oxidantes fortes que reagem com a maioria dos contaminantes orgânicos a velocidades controladas por difusão (Dorfman & Adams, 1973; Haag & Yao, 1992). Esses radicais têm potencial padrão de redução de 2,8 V, menor apenas que o do flúor, como mostrado na Tabela 5.

TABELA 5 – Potencial padrão de redução para algumas espécies oxidantes.

Espécie	Potencial Redução(V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

O mecanismo mais comum da oxidação pelo radical $\cdot\text{OH}$ é a adição eletrofílica para os alcenos ou anéis aromáticos, enquanto que a abstração do hidrogênio ocorre freqüentemente em compostos saturados (Walling & Johnson, 1975; Nogueira *et alli*, 2007). Embora não exista um mecanismo totalmente conhecido, Gates-Anderson e colaboradores (2001) propuseram um possível mecanismo para a degradação do peróxido de hidrogênio catalisada por Fe^{2+} para a produção do $\cdot\text{OH}$ e outras possíveis reações, como demonstrado a seguir:



Com um tempo suficiente de contato entre o contaminante orgânico, os oxidantes químicos podem ser capazes de converter, por exemplo, os hidrocarbonetos de petróleo a dióxido de carbono e água, com conseqüente redução das concentrações destes compostos tanto em solos como em águas subterrâneas. Enquanto vários tipos de oxidantes têm sido utilizados no tratamento de efluentes por décadas, somente recentemente eles têm sido empregados para o tratamento *in-situ* de solos e águas subterrâneas contaminados especificamente com derivados de petróleo (EPA, 2002).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), os processos oxidativos avançados apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- mineralizam o poluente e não somente o transferem-no de fase;
- muito utilizados para refratários transformando-os em biodegradáveis;
- podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
- tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;
- não formam subprodutos tóxicos

Ainda de acordo com a EPA (2004) existem outras vantagens da utilização da oxidação química:

- possibilidade de remediação *in-situ*;
- tempo de remediação curto frente a outros processos (semanas ou meses);
- redução dos custos de operação e monitoramento;
- causa o mínimo distúrbio nas características físicas e químicas originais do local.

Com relação à comparação dos custos referentes a vários tipos de processos de remediação, Fischer e colaboradores (2001) fizeram um levantamento entre as várias técnicas existentes *in-situ* e *ex-situ* referente a uma mesma área contaminada. Na Tabela 6 são mostrados os resultados obtidos, e nota-se que a utilização dos processos oxidativos corresponde a, aproximadamente, 34 % do valor da técnica de extração de vapor do solo (SVE), processo esse considerado como o de menor custo.

TABELA 6 – Comparação de custos entre várias tecnologias de remediação

Tecnologia de remediação	Custo estimado (U\$)
SVE <i>In-situ</i> com poços horizontais, air-sparging <i>in-situ</i> /poços verticais	247000 – 284500
SVE <i>In-situ</i> com poços horizontais, air-sparging <i>in-situ</i> /poços horizontais	318000 - 378000
Escavação (ex-situ)	353500 - 380500
Oxidação química	60000 - 120000

FONTE: Fischer *et alli*, 2001

Para demonstrar a eficiência da aplicação da ISCO utilizando, por exemplo, o Reagente de Fenton na remediação de solos e águas subterrâneas, o mesmo tem sido empregado para a oxidação de muitos tipos de contaminantes orgânicos, podendo citar: formaldeído (Murphy *et alli*, 1989), percloroetano (Leung *et alli*, 1992) e tricloroetano (Ravikumar and Gurol, 1994).

Apesar da grande eficiência da utilização do Reagente de Fenton (H_2O_2 catalisado por Fe^{2+}), várias modificações estão sendo realizadas para a promoção de remediação em específicas aplicações ambientais, incluindo a utilização do catalisador

contendo quelatos (Andrade, 2005), e a utilização dos oxihidróxidos presentes naturalmente no solo como catalisador. Estas reações são conhecidas como reagente de Fenton modificado.

Como exemplo da eficiência da aplicação dos processos oxidativos para a remediação de solos e águas subterrâneas, na Figura 4 são mostrados os resultados obtidos para três poços de monitoramento contaminados por compostos orgânicos monoaromáticos oriundos do vazamento de tanques de estocagem subterrâneos presentes em um posto de combustível, localizado em Recife/Pe.

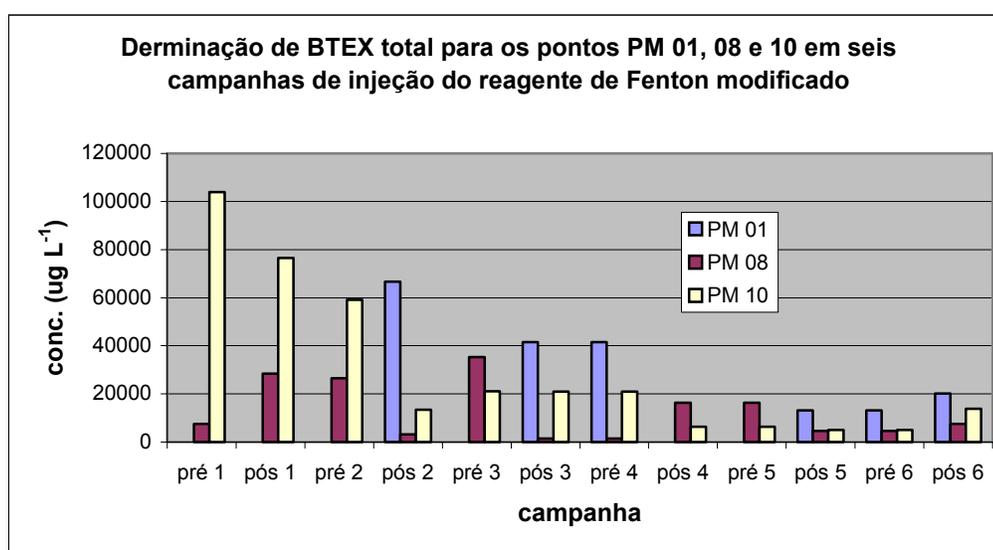


Figura 4 – Determinações de BTEX total para três poços de monitoramento em seis campanhas para injeção do oxidante.

Através dos resultados obtidos nota-se que inicialmente foram encontrados aproximadamente $103000 \mu\text{g L}^{-1}$ de BTEX total na água subterrânea em um poço de monitoramento (PM 10) e, após 6 campanhas de injeções do reagente de Fenton modificado durante o período de 1,5 ano, o valor da concentração foi reduzido a aproximadamente $14000 \mu\text{g L}^{-1}$ para o mesmo poço (Jardim e Teixeira, 2007)

1.4 - Difusão de solutos em meio poroso

O transporte de solutos através de um meio poroso, aqui neste caso a zona insaturada do solo, é regido basicamente por três tipos de processos: advecção, dispersão e difusão.

a) advecção: este processo relaciona o transporte de solutos devido simplesmente ao movimento natural das linhas de fluxo da água presente no meio, sem alterar o fluxo da mesma. Este movimento ocorre levando-se em consideração, entre outros fatores, a topografia do terreno, a configuração da tábua d'água e o modelo das camadas geológicas.

b) dispersão: neste mecanismo, os íons e moléculas transportadas podem mover-se na direção das linhas de fluxo ou perpendicular a estas, uns com velocidades maiores e outros com velocidades menores do que a velocidade de percolação. Como conseqüência, ocorre o espalhamento e a diluição da solução, o pico de concentração decresce, enquanto a frente de contaminação avança mais rapidamente (Freeze & Cherry, 1979).

Estudos em laboratório utilizando ensaios em coluna podem demonstrar como ocorre o efeito da dispersão. Tal ensaio consiste no fluxo unidimensional através de uma amostra de solo saturado com água. Considerando fluxo permanente, a partir de certo instante $t = 0$, uma solução, contendo uma substância numa determinada concentração inicial C_0 , passa a ser introduzida continuamente no solo, por onde começa a permear substituindo, gradativamente, a água dos vazios. No início, a interface que separa os dois fluídos é bem delineada e perceptível, porém com o passar do tempo, esta deixa de ser bem definida, e passa a ter uma faixa de transição entre a solução que avança e a água a ser substituída. A concentração do soluto nessa faixa de transição varia desde sua concentração inicial na solução ($C = C_0$) até zero (sua concentração inicial na água dos poros) (Freeze & Cherry, 1979).

O avanço da solução contaminante por entre os vazios do solo nos instantes anteriormente mencionados pode ser representado através do esquema mostrado na Figura 5.

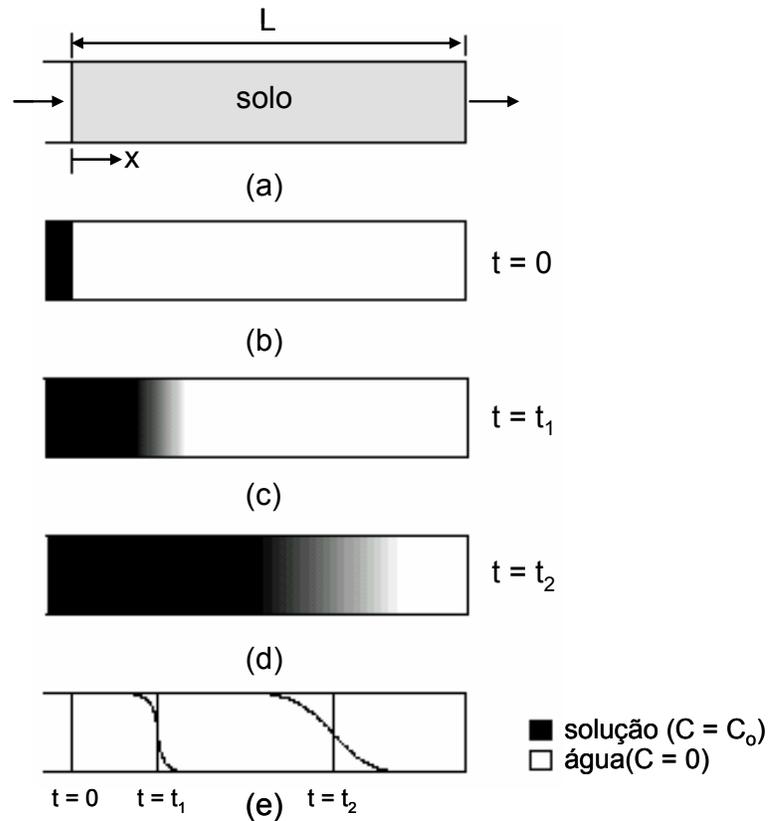


Figura 5 - Efeito da dispersão mostrando a evolução da região de transição em função do tempo de percolação caracterizada pela substituição da água por uma substância de concentração inicial C_0

Na Figura 5a é apresentado um esquema de um ensaio de coluna: fluxo unidimensional (no caso, ascendente) em amostra de solo saturado com água; na Figura 5b tem-se a distribuição da concentração do soluto no instante $t = 0$, com uma interface bem definida, já na Figura 5c e 5d tem-se a distribuição da concentração nos instantes $t = t_1$ (c) e $t = t_2 > t_1$ (d), verificando-se não mais uma interface abrupta entre os fluídos, mas sim uma região de transição. Finalmente, na Figura 5e verifica-se a distribuição da concentração em função da distância nos instantes t_1 e t_2 (Borges, 1996).

O gráfico da distribuição da concentração em função do tempo corresponde ao gráfico obtido da relação entre a concentração relativa, em função da razão entre o volume percolado e o volume de vazios da amostra. Esta é um tipo de curva

característica do transporte por dispersão, mais conhecida como curva de ruptura, apresentada na Figura 6.

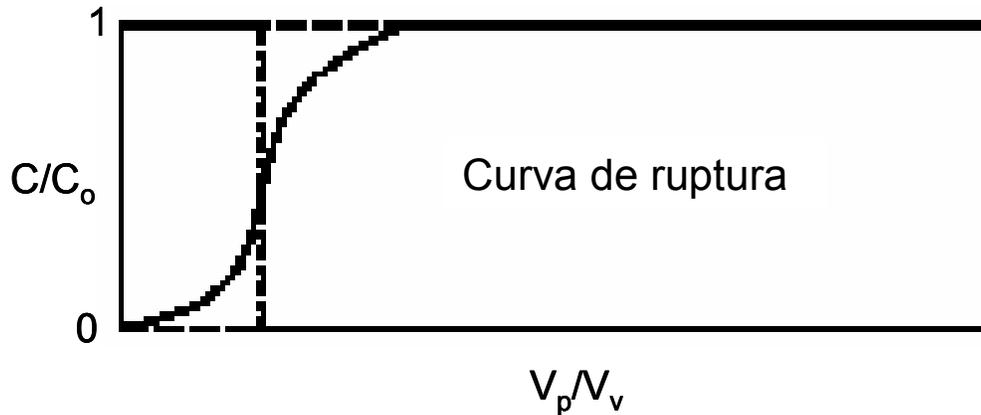


Figura 6 - Curva de ruptura mostrando a variação da concentração de uma solução presente no efluente de uma coluna em função do volume de solução percolado

c) difusão: o fluxo de um soluto por um meio poroso é proporcional a um determinado gradiente de concentração. Esta proposição é regida pela Lei de Fick:

$$J = -D_d \text{grad}(C) \quad (1)$$

Sendo que J significa o fluxo da massa de um soluto por um meio poroso, cujo sinal negativo representa que o transporte acontece na direção do decréscimo da concentração. O termo D_d é chamado de coeficiente de difusão sendo característico para um determinado íon, dentro de uma matriz ambiental (solo ou água). O termo $\text{grad}(C)$ é a diferença de concentração para um determinado analito entre duas fases, o que determina, de acordo com este mecanismo de transporte, o padrão de percolação do mesmo.

1.4.1 - Técnicas de visualização de transporte de solutos através de um meio poroso

O princípio da técnica de remediação baseada nos processos oxidativos avançados, como anteriormente explicado, se baseia na injeção de um determinado oxidante nas zonas tanto saturada como insaturada do solo, para que o mesmo percole

através destas regiões entrando em contato com o contaminante de interesse e, conseqüentemente, promovendo a oxidação do mesmo. Por este motivo é de fundamental importância estudos de percolação de solutos pelo meio poroso em questão e para isto, é necessário o desenvolvimento de técnicas que possibilitem a visualização desta percolação, seja em experimentos realizados em laboratório ou em experimentos realizados *in-situ*.

Existem técnicas que têm a capacidade de monitoramento do transporte de um soluto por um meio poroso, mas a maioria delas utiliza instrumentos complexos com impossibilidade de aplicação *in-situ* e mesmo aqueles instrumentos com possibilidade de estudos *in-situ*, os mesmos são incapazes de serem realizados em experimentos em regiões mais profundas da zona insaturada do solo.

Uma técnica muito utilizada para este determinado tipo de estudo de percolação está baseado na utilização da ressonância magnética nuclear (RMN). Esta técnica é muito eficiente para este tipo de experimento, sendo que a principal limitação está na dificuldade da sua utilização para ensaios realizados *in-situ*. Por exemplo, Chen e colaboradores (2002) utilizaram RMN para estudar, entre outros casos, fluxo e transporte de fluidos em um meio poroso. O ensaio consistiu do monitoramento da infiltração de uma solução por uma coluna com diâmetro de 2,5 cm preenchida com grânulos de vidro com diâmetro entre 0,13 e 0,32 mm. Os resultados serviram para inferir a respeito da utilização da ressonância como ferramenta para obter informações estruturais do meio poroso assim como da distribuição de um fluido por este meio.

Van As e Van Dusschoten (1997) fizeram uma revisão dos vários parâmetros que podem ser analisados através da utilização de RMN em sistemas micro-porosos tais como: o tamanho dos poros em meio saturados com água, processos de transporte de água ou outro fluido, moléculas e íons dissolvidos por um meio poroso e o teor de água em solos, baseados em imagens de densidade de prótons.

Outro trabalho que utiliza a RMN para estudos em coluna foi desenvolvido por Oswald e colaboradores (1997). Neste estudo, foram realizados experimentos com objetivo de obter informações qualitativas e quantitativas a respeito do transporte em três dimensões de um fluido em um meio poroso, através do acompanhamento da

percolação de um traçador (CuSO_4) em uma coluna com 19 cm de diâmetro e 28,8 cm de comprimento, preenchida, também, com grânulos de vidro.

Ainda utilizando esta técnica de visualização, Gladden e colaboradores (2003) avaliaram, além do transporte de um soluto por um meio poroso, as reações químicas que acontecem quando se faz passar ácido acético através de uma coluna contendo uma resina de troca iônica formada por partículas com diâmetro de 600-850 μm .

Outra técnica também utilizada para o estudo do transporte de solutos por um meio poroso baseia-se na visualização de imagens através da tomografia. Como exemplo, Betson e colaboradores (2005) realizaram um experimento para avaliar a difusão simultânea de vários íons com estados de valência diferentes (Cs^+ , Ba^{2+} e La^{3+}) presentes em amostras contidas em pequenos blocos com 1,5 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro.

Khalili e colaboradores (1998) também utilizaram esta técnica para obter dados que possibilitem o entendimento dos processos de transporte envolvidos entre a interface existente entre as águas intersticiais dos sedimentos marinhos e a coluna d'água para avaliar as trocas existentes, por exemplo, de nutrientes, toxinas e outros solutos. O experimento consistiu de um cilindro com 15 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro preenchido com sedimento (meio poroso) saturado com água misturada com um traçador (fluorodeoxi-glicose). Este cilindro foi colocado dentro de um tomógrafo que monitorou o movimento (transporte) deste traçador através destas duas fases.

Esta técnica de visualização também foi utilizada por Goldstein e colaboradores (2007) para obter informações sobre movimento, retenção e dissolução de fase livre não aquosa (FLNA) em colunas preenchidas com solo (meio poroso). O ensaio consistiu em fazer passar a fase livre, constituída de octanol, benzeno, tolueno, metanol, diclorometano, percloroetileno (PCE) e dibromoclorometano (DBE), através de uma coluna com 2,5 cm de diâmetro e 4,5 cm de comprimento, contendo o meio poroso. Como traçador e, para facilitar a visualização do movimento da fase livre, a esta foi adicionada um corante solúvel de coloração vermelha.

O monitoramento da percolação utilizando a técnica de injeção de traçadores no meio poroso com visualização por câmeras de alta resolução foi realizada por Zinn e colaboradores (2004). Os autores avaliaram o transporte de solutos envolvidos em

sistemas contendo dois tipos de meio poroso com diferentes condutividades hidráulicas. O experimento consistiu de três colunas com 40 cm de altura e 20 cm de largura contendo cada uma dois tipos diferentes de meio poroso. Foram utilizados três tipos diferentes de traçadores: baixo contraste para avaliar a macrodispersão, contraste intermediário, para avaliar o transporte ocasionado por advecção e alto contraste, para avaliar o transporte regido pela difusão. Em um lado da coluna foi acoplada uma fonte de luz potente e no outro lado foi colocada a câmera de alta resolução para monitorar o transporte através do acompanhamento da luz emitida pelo traçador.

Utilizando esta mesma técnica de visualização para estudo de transporte, Huang e colaboradores (2002) fizeram um ensaio utilizando uma coluna de 18 cm de largura e 28 cm de altura contendo um material poroso. Neste meio foi passada água contendo um traçador colorido (fluoresceína de sódio), sendo que em um lado da coluna foi colocada uma fonte de radiação ultravioleta (UV) e do outro lado uma câmera de alta resolução para captar a imagem formada pelo traçador.

Ainda dentro desta técnica de visualização, Gramling e colaboradores (2002) realizaram um experimento cujo monitoramento da percolação foi realizado em uma coluna de 36 cm de altura por 5,5 cm de largura, através da passagem de CuSO_4 por um meio poroso contendo EDTA^{4-} . A reação entre estas duas espécies produz CuEDTA^{2-} , um produto com coloração azul escuro forte, sendo que o mesmo foi monitorado também através da imagem captada por uma câmera de alta resolução.

Todas estas técnicas aqui citadas demonstram serem eficientes para o estudo da difusão em meio poroso, porém a maior limitação está no fato da impossibilidade da utilização das mesmas para experimentos realizados *in-situ*, devido, principalmente, à dificuldade de transporte dos equipamentos para o local de estudo, assim como devido a impossibilidade de estudo em regiões mais profundas da zona insaturada do solo.

1.5 - Matrizes ambientais

1.5.1 – Águas subterrâneas

Segundo a definição da Associação Brasileira de Normas Técnicas, água subterrânea é a água que ocupa a zona saturada do subsolo, ou num sentido mais

geral, toda a água situada abaixo da superfície do solo, na litosfera (ABNT, 1993 *NBR 9896*).

A Lei 6.134 de 02.06.1988, que dispõe sobre a preservação dos depósitos naturais de águas subterrâneas do Estado de São Paulo, regulamentada pelo Decreto 32.955 de 07.02.1991, apresenta e define as águas subterrâneas como aquelas que ocorrem natural ou artificialmente no subsolo, de forma susceptível de extração e utilização pelo homem.

No planeta Terra 99,4 % da água encontra-se indisponível para consumo humano imediato, existindo apenas 0,6 % de água doce líquida, das quais deste percentual 97,5 % são as águas subterrâneas. O Brasil é um país privilegiado porque possui 12 % das reservas mundiais de água doce apresentando disponibilidade hídrica de 40.732 m³/hab/ano (ANA, 2002). Aproximadamente 80 % das águas brasileiras estão na Bacia Amazônica, e 1,6 % no Estado de São Paulo. Entretanto, como no resto do mundo, as interferências no ciclo de renovação, principalmente das águas superficiais, têm diminuindo a quantidade e qualidade de água disponível para consumo. Tais interferências são: extração excessiva, uso inadequado, lançamento de efluentes domésticos e industriais nos corpos de água, ausência de controle de erosão, ausência de matas ciliares, bem como ao crescente aumento de custo no seu tratamento.

Outro problema inerente à oferta das águas superficiais para consumo está relacionado com a disponibilidade hídrica, ou seja, no Estado de São Paulo, por exemplo, esta disponibilidade não coincide com as áreas onde existe maior demanda pelo recurso hídrico, sendo que tal problema ocorre no Brasil de modo geral.

Dentro deste cenário, a água subterrânea vem assumindo importância relevante como fonte de abastecimento doméstico, industrial e agrícola. Mais da metade da água de abastecimento público no Brasil é proveniente das reservas subterrâneas (ANA, 2002). Especificamente, no Estado de São Paulo, de acordo com o levantamento realizado pela CETESB, 72 % dos municípios (462) são totais ou parcialmente abastecidos por água subterrânea (CETESB, 1997). Atualmente, considerando-se o aumento do número de poços outorgados pelo Departamento de Águas e Energia

Elétrica (DAEE), estima-se que essa porcentagem de uso seja muito maior (CETESB, 2004).

1.5.1.1 - O ciclo hidrológico

O principal agente do movimento da água na natureza é a energia (calor) solar. Esta energia aquece a superfície terrestre e as massas oceânicas, provocando a evaporação da água, sendo que sob condições apropriadas a mesma é transportada pelos ventos, ocorrendo a condensação e, conseqüentemente, a precipitação. Como conseqüência, a água é transferida em seus diversos estados físicos: líquido, vapor e sólido, através da geosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera.

Esta circulação da água por estes compartimentos pode acontecer, também, através dos mecanismos de convecção, ou seja, o vapor d'água ascende juntamente com as massas de ar quente (menos denso), sendo rebaixado com as massas de ar frio (mais denso). À medida que o vapor d'água ascende atingindo as regiões mais frias da atmosfera, ocorre a condensação e, conseqüentemente, a precipitação.

Quando a água precipitada em forma de chuva atinge a superfície terrestre, ela pode evaporar imediatamente voltando à atmosfera, escoar superficialmente movendo-se pela ação da gravidade para pontos mais baixos do terreno formando os cursos d'água ou infiltrar em solos permeáveis, formando as águas subterrâneas. Além disso, as plantas presentes no solo superficial também absorvem água, retendo parte em seus tecidos e eliminando outra parte através da transpiração. A união dos fenômenos de evaporação e transpiração também é conhecido como evapotranspiração.

Na Figura 7 é mostrada esta permanente circulação da água pelos diversos compartimentos, conhecido pelo nome de ciclo hidrológico, assim como os tempos de residência da água por estes compartimentos.

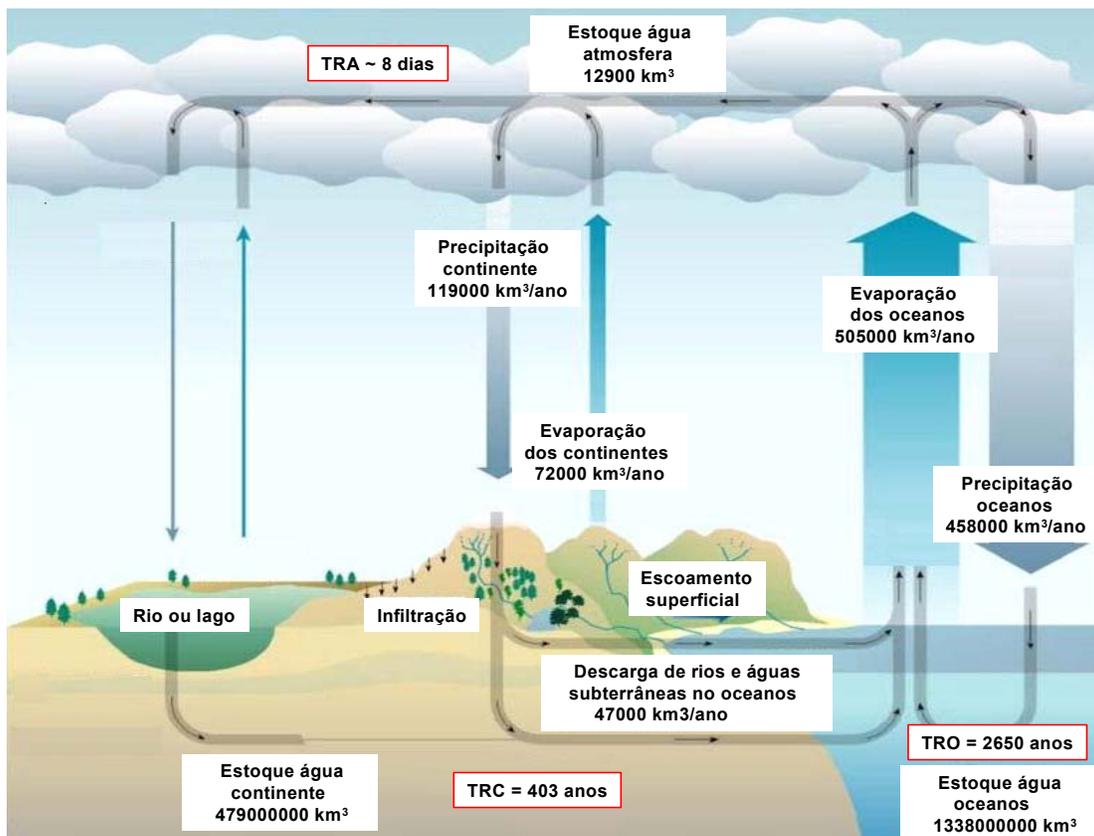


Figura 7 – Ciclo hidrológico (TRO: tempo de residência da água nos oceanos; TRC: tempo de residência da água no continente e TRA: tempo de residência da água na atmosfera)

Na superfície terrestre, a precipitação apresenta-se equilibrada em relação à evaporação e ao escoamento superficial. No entanto, este equilíbrio não ocorre na superfície oceânica, onde a maior parte da água evaporada volta diretamente ao oceano, mas aproximadamente 8 % da água originalmente evaporada é carregada pelas correntes atmosféricas atingindo os continentes onde ocorre a precipitação. De qualquer maneira, essa água encontrará seu caminho de volta aos oceanos a partir dos escoamentos tanto das águas subterrâneas como das superficiais, através dos cursos d'água, compensando os 8 % de perda.

Devido à energia solar envolvida no ciclo hidrológico ser a responsável pelo movimento da água na natureza, a sua distribuição estabelece e regula os padrões de

tempo e clima terrestre. Por exemplo, a linha do equador recebe mais que o dobro da energia solar recebida nos pólos. Sendo assim, o movimento ocasionado pelas correntes marinhas, nuvens e massas de ar estabelece um mecanismo de troca de calor, transferindo assim energia termal de áreas com superávit de energia (trópicos), para áreas com déficit de energia. Como a quantidade e a distribuição de radiação solar incidente sobre a superfície da Terra variam com o tempo, tanto o clima global quanto o ciclo hidrológico sentem estas variações.

Para exemplificar a importância da energia solar, a cada ano, aproximadamente 577000 km³ de água evapora da superfície da Terra (terrestre e oceânica). Essa evaporação requer 590 calorias por grama de água evaporada, assim:

$$577000 \text{ km}^3 \times 10^{15} \text{ g km}^{-3} \times 590 \text{ cal g}^{-1} = 3,4.10^{23} \text{ cal} \quad (2)$$

ou seja, esse valor de energia envolvida na evaporação no ciclo hidrológico equivale a aproximadamente 23 % da radiação solar incidente na atmosfera. Desse total, 20 % é usado na evaporação da água presente na superfície oceânica, sendo o restante usado na superfície terrestre (3 %).

Outro dado a ser considerado com relação ao ciclo hidrológico está relacionado com o tempo de residência da água nos vários compartimentos terrestres. Este parâmetro representa, dentro da escala de tempo, os processos físicos que ocorrem nestes ambientes, servindo para avaliar, por exemplo, quanto tempo é necessário para que ocorra uma reciclagem da água presente em tais compartimentos (Cucco & Umgiesser, 2006).

Este tempo de residência é calculado levando-se em consideração o estoque de água em um determinado compartimento dividindo-se pela entrada ou saída de água em tal compartimento (taxa de transferência). Como exemplo, observando-se a Figura 2, o tempo de residência média da água nos oceanos é de 2650 anos, ou seja, a mesma molécula de água oriunda de uma determinada chuva nos oceanos levará, em média, este tempo para retornar a atmosfera e tornar a precipitar sobre o oceano.

1.5.1.2 – Distribuição Vertical das Águas Subterrâneas

Na subsuperfície de um terreno, o solo é classificado basicamente em duas zonas verticais: saturada e não saturada, de acordo com a proporção relativa do espaço

poroso o qual é ocupado pela água (FEITOSA, 1997). Na Figura 8 são mostradas as divisões e as respectivas subdivisões da água do subsolo

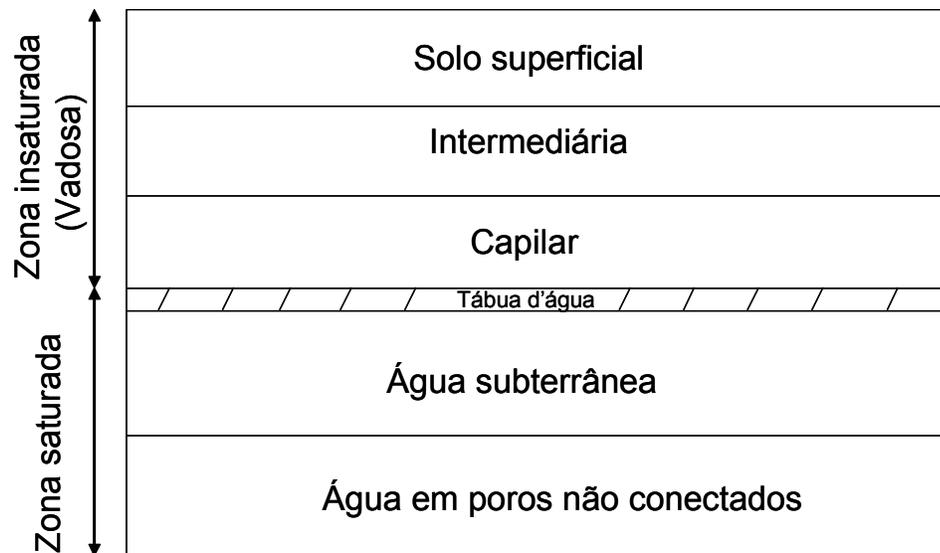


Figura 8 – Classificação da subsuperfície quanto à presença de água

De acordo com Manoel Filho (1997), a zona Insaturada ou vadosa situa-se entre a superfície freática e a superfície do terreno e nela os poros estão parcialmente preenchidos por gases (principalmente ar e vapor d'água) e por água. A partir da superfície do solo, essa zona divide-se em três partes:

a) Zona do solo superficial ou zona de evapotranspiração: está situada entre os extremos radiculares da vegetação e a superfície do terreno. A sua espessura, portanto, pode variar de poucos centímetros (na ausência de cobertura vegetal) até vários metros em regiões de vegetação abundante. Nesse domínio as plantas utilizam a água para as suas funções de transpiração e nutrição.

b) Zona Intermediária: está compreendida entre o limite de ascensão capilar da água e o limite de alcance das raízes das plantas. A umidade existente nesta zona origina-se de água capilar isolada, fora do alcance das raízes, e a água de retenção por forças não capilares.

c) Zona Capilar: estende-se da superfície freática até o limite da ascensão capilar da água. A sua espessura depende principalmente da distribuição de tamanho dos poros e da homogeneidade do terreno. Como a umidade decresce de baixo para

cima, na parte inferior, próximo da superfície freática, os poros encontram-se praticamente saturados. Já nas partes mais superiores, somente os poros menores encontram-se preenchidos com a água, de modo que o limite superior dessa zona tem uma forma irregular, denominada de franja capilar.

d) Tábua d'água: também conhecida como superfície freática, é a região mais próxima ao nível d'água, onde a umidade é maior devido à presença da zona saturada logo abaixo.

A zona saturada ou de saturação pode ser dividida basicamente em duas regiões, a saber:

a) Água Subterrânea: fica abaixo da superfície freática e nela todos os vazios existentes no terreno estão preenchidos com água.

b) Água em poros não conectados: região onde são formados acúmulos de água entre rochas constituídas de material pouco poroso existentes em camadas mais profundas do solo.

1.5.1.3 – Classificação dos aquíferos

Na hidrogeologia, a denominação água subterrânea é atribuída apenas à água que circula na zona saturada, isto é, na zona situada abaixo da tábua d'água, sendo assim, segundo Domenico e Schwartz (1997), aquífero é uma formação geológica que contém água e permite que quantidades significativas dessa água se movimentem no seu interior em condições naturais.

Geralmente o aquífero possui a capacidade de armazenar uma grande quantidade de água, mas de transmiti-la de forma lenta. A classificação dos aquíferos ocorre de acordo com a esta capacidade de armazenar e, conseqüentemente, a facilidade de transmitir a água pela zona saturada. Essas classificações são mostradas a seguir:

a) aquíclude: formação que pode conter água (até mesmo em quantidades significativas), mas é incapaz de transmiti-la em condições naturais. As formações impermeáveis, como as camadas de argila, são exemplos de aquícludes.

b) aquítarde: camada ou formação semipermeável delimitada no topo e/ou na base por camadas de permeabilidade muito maior. O aquítarde tem o comportamento

de uma membrana semipermeável através da qual pode ocorrer uma filtração vertical ou drenagem.

c) aqüífugo: aplica-se a uma formação pouco permeável que nem armazena e nem transmite água. Incluem-se nesse grupo as rochas duras, cristalinas, metamórficas e vulcânicas, sem fraturamento ou alteração (Azevedo e Albuquerque Filho, 1998).

1.5.1.4 – A Lei de Darcy e o movimento das águas por um meio poroso

A equação que rege o movimento da água através de um meio poroso é conhecida como Lei de Darcy. A mesma foi deduzida fazendo-se passar água através de um meio poroso contido dentro de um cilindro de área conhecida (A) cujas extremidades estão em diferentes elevações (Figura 9).

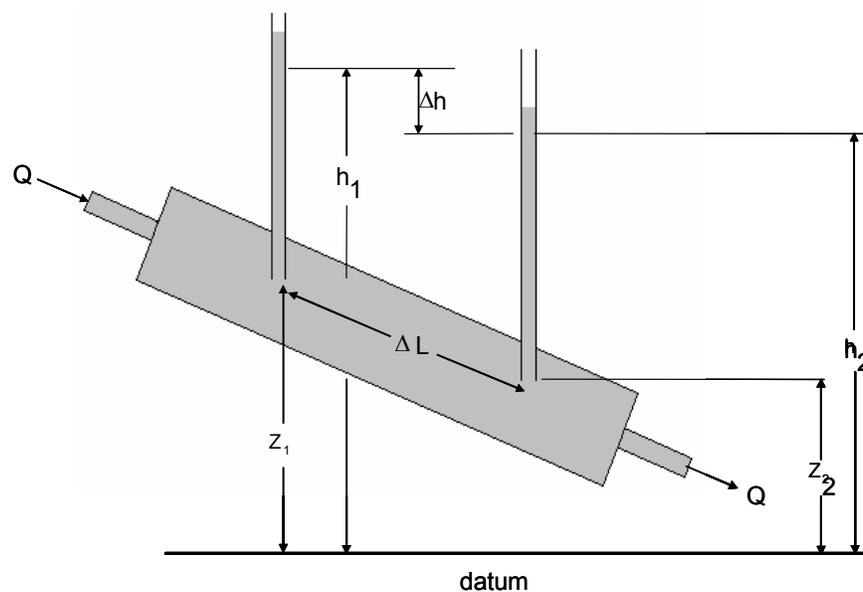


Figura 9 – Experimento realizado para formulação da Lei de Darcy

Tal lei determina que a velocidade de escoamento da água através de um meio poroso está relacionada com as características físicas do meio assim como a um determinado gradiente hidráulico entre dois pontos, como demonstrado na seguinte equação:

$$\frac{Q}{A} = q = K \times \frac{(h_1 - h_2)}{\Delta L} \quad (3)$$

sendo:

Q = fluxo volumétrico

A = secção atravessada pelo fluído

q = fluxo volumétrico por unidade de área

K = condutividade hidráulica

h_1 = carga hidráulica no ponto 1

h_2 = carga hidráulica no ponto 2

ΔL = distância entre os pontos 1 e 2

Um importante parâmetro desta equação é a condutividade hidráulica, que corresponde à propriedade de um meio em permitir a passagem de água, em maior ou menor vazão por unidade de área, ou seja, o quão fácil a água pode se mover, por exemplo, através da zona insaturada do solo. Esta propriedade depende das características do meio (porosidade, tamanho, distribuição, forma e arranjo das partículas) e das propriedades do fluído (viscosidade e peso específico). Os valores são geralmente expressos em $m\ s^{-1}$ ou $cm\ s^{-1}$ (Domenico e Schwartz, 1997).

1.5.2 - Solos

Como descrito anteriormente, o solo pode atuar como um “filtro”, tendo a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas, sendo que a dinâmica ocasionada pelo ciclo hidrogeológico é uma das causas responsáveis pelo transporte dos contaminantes presentes no solo até a água subterrânea (Huling e Weaver, 1996). No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo devido ao efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, à aplicação de agrotóxicos e fertilizantes e à disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos.

A CETESB, de acordo com a legislação vigente no Estado (Decretos nº 8468/76 e nº 32955/91), tem a atribuição de prevenir e controlar a poluição do ar, dos solos e das águas subterrâneas. A Lei 997 de 31/05/76, em seu artigo 15, item V, discrimina como objeto de regulamentação “os Padrões de Qualidade do Meio Ambiente como tais entendidos a intensidade, a concentração, a quantidade e as características de toda e qualquer forma de matéria ou energia, cuja presença, nas águas, no ar ou no solo, possa ser considerada normal”.

1.5.2.1 – Origem e Formação dos Solos

De acordo com Salomão *et alli* (1998), a origem e evolução dos solos sofrem a influência de cinco fatores principais:

- clima: condicionando principalmente a ação da água da chuva e da temperatura;
- materiais de origem: condicionando a circulação interna da água e a composição e conteúdo mineral;
- organismos, vegetais e animais: formando elementos orgânicos e minerais, e modificando as características físicas e químicas;
- relevo: interferindo na dinâmica da água e nos processos de erosão e sedimentação;
- tempo: transcorrido sob ação dos demais fatores.

O fator climático atua diretamente na formação do solo através da alteração dos minerais do substrato, ou indiretamente por meio da vegetação. A vegetação influencia diretamente na formação do solo sendo responsável pelo fornecimento de resíduos orgânicos e elementos minerais e, indiretamente, protegendo o solo contra a erosão.

O tempo é um fator importante na formação do solo, sendo evidente que as características deste se relacionam com o estado mais ou menos avançado de sua evolução. Sendo assim, o tempo necessário para que um solo atinja determinado estágio evolutivo depende da influência dos demais fatores acima citados relacionados com a sua origem e formação.

1.5.2.2 – Características dos solos

O solo apresenta três fases, a gasosa, a líquida e a sólida, sendo que a estrutura principal do solo é representada pelo conjunto sólido-líquido. A fase líquida e a gasosa ocupam os espaços intergranulares existentes entre as partículas do solo, cabendo à porção líquida a sustentação da estrutura do solo na chamada zona saturada. Por este motivo, abaixo do nível d'água os poros estão completamente preenchidos por água.

O solo se caracteriza por ser um ambiente de vida, apresentando uma microbiota ativa, inclusive atuantes em processos de dispersão e decomposição de poluentes.

De acordo com Silva (2001), as três fases que compõe o solo são:

a) Sólida: é formada principalmente pelos minerais constituintes do solo e em menor expressão pela matéria orgânica eventualmente presente. Esses minerais apresentam distintas composições químicas e estruturas que influenciarão diretamente na interação do solo com os contaminantes presentes.

b) Líquida: preenche os espaços intergranulares vazios, adere-se à superfície dos grãos e está presente na constituição dos minerais adsorvidos a eles. A força e a intensidade da associação fluído-sólido dependem de vários fatores como a natureza da superfície de contato, área da superfície específica do grão, carga elétrica do fluído, entre outros. Assim, podem coexistir no mesmo solo águas de constituição (presente na composição química da fase sólida), adesiva ou adsorvida (envolve a partícula sólida), higroscópica (associadas aos grãos da porção seca do solo), água livre (preenchendo os vazios do solo), e água capilar (presentes nos interstícios granulares do solo, atraindo os grãos entre si). A fase líquida é a principal transportadora e acumuladora dos elementos contaminantes nos solos.

c) gasosa: preenche os espaços intergranulares vazios ou parcialmente vazios do solo, podendo estar dissolvida na água ou adsorvida à estrutura cristalina dos minerais presentes na constituição da fase sólida.

1.5.2.4 – Propriedades físicas dos solos

As propriedades físicas dos solos que mais influenciam na dinâmica e no comportamento dos contaminantes são:

a) Porosidade

Segundo Domenico e Schwartz (1997), a porosidade total ou simplesmente a porosidade de um solo ou rocha pode ser definida como a relação entre o volume de vazios e o volume total:

$$\eta = \frac{V_v}{V_T} \quad (4)$$

(x 100, se o valor da porosidade for expressa em porcentagem)

sendo:

η = porosidade total

V_v = volume de vazios

V_T = volume total

Na Tabela 7 são mostrados alguns valores típicos de porosidade total para diferentes tipos de solos

TABELA 7 – Porosidade total para diferentes tipos de solos

Tipo de solo	Porosidade (%)
Areia fina	34 - 60
Argila	26 - 53
Dolomita	0 - 40
Rochas cristalinas fraturadas	0 - 10

FONTE: Domenico e Schwartz, 1997

A porosidade depende de fatores tais como o tamanho e formato das partículas do solo, a maneira como essas partículas estão agrupadas (arranjo), e a seleção por tamanho. A porosidade de um solo composto por partículas bem arredondadas e de tamanho igual será maior que a porosidade de um solo contendo partículas irregulares, e de tamanhos variáveis. No último caso, as partículas menores podem preencher os vazios entre as partículas maiores, e quanto maior a variedade de tamanho das partículas do solo, menor a porosidade (Guiguer, 2000).

O formato das partículas também influencia na porosidade. Partículas com formato esférico ficam compactadas mais firmemente e exibem menor porosidade que as partículas de outros formatos, tais como lâminas ou barras.

Outro termo inerente a esta característica do solo é a porosidade efetiva, que pode ser definida como a quantidade de água fornecida por unidade de volume do material, ou seja, a razão entre o volume de água efetivamente liberada de uma amostra de um meio poroso saturado e o volume total (Cabral, 1997).

$$\eta_e = \frac{V_D}{V_T} \quad (5)$$

sendo:

η_e = porosidade efetiva

V_D = volume de água drenada por gravidade

V_T = volume total

Apesar das argilas e de alguns solos orgânicos poderem ter uma porosidade total grande, eles geralmente têm vazios intergranulares menores e porosidades efetivas menores, se comparados a materiais mais grosseiros (Guiguer, 2000).

Em solos caracterizados como argilosos finos podem ocorrer fraturas, causadas, em parte, por ressecamento do solo. Esse fenômeno é conhecido como porosidade secundária. A porosidade secundária também pode se desenvolver por outros meios, tais como tocas de animais e espalhamento de raízes (Cabral, 1997).

Apesar da porosidade efetiva de um embasamento de rocha ser geralmente baixa, quando este se encontra perto da superfície de terra, usualmente sofre fraturas devido a um ou mais processos geológicos. Esses processos permitem o desenvolvimento de porosidade secundária, onde fluídos podem migrar. A porosidade secundária também pode resultar da dissolução de material rochoso devido a água subterrânea em movimento, tal como ocorre em terrenos calcários.

A porosidade e a condutividade hidráulica podem variar dentro de um mesmo solo. Diferenças em grande escala nessas propriedades físicas podem influenciar o transporte dos hidrocarbonetos monoaromáticos.

b) Permeabilidade

Permeabilidade é a habilidade de um solo em transportar qualquer tipo de fluido. Este transporte ocorre em função somente das propriedades do solo, não levando em consideração as propriedades do fluido, podendo ser determinada então, tanto para a zona insaturada como da zona saturada do solo, diferentemente da condutividade hidráulica, que é uma medida da habilidade do solo em transportar um fluido específico, no caso a água, em função das propriedades do próprio solo. Apesar de ambos os termos serem usados indiscriminadamente, condutividade hidráulica é tecnicamente um termo mais apropriado, visto que o mesmo leva em consideração as propriedades tanto do meio como do fluido (água) (Domenico e Schwartz, 1997).

Como anteriormente visto, de acordo com Cabral (1997), a condutividade hidráulica depende das características do meio poroso (porosidade, tamanho, arranjo e distribuição das partículas) e das propriedades do fluido (um fluido viscoso terá, no meio poroso, velocidade diferente da velocidade da água que tem baixa viscosidade). A condutividade hidráulica pode ser expressa em função dos parâmetros do meio e do fluido da seguinte forma:

$$K = \frac{k r g}{m} = \frac{k g}{\nu} \quad (6)$$

sendo:

K = condutividade hidráulica

k = permeabilidade intrínseca do meio poroso

r e m = representam as características do fluido, respectivamente massa específica e viscosidade absoluta, ou então pode ser utilizada a viscosidade cinemática

g = aceleração da gravidade

A condutividade hidráulica geralmente é expressa em m s^{-1} ou cm s^{-1} , e pode ser determinada em laboratório ou em ensaios de campo. A quantidade de água presente no solo e as características e concentrações dos constituintes como, por exemplo, os hidrocarbonetos, podem influenciar significativamente o comportamento dos contaminantes no solo. Por exemplo, um solo próximo da superfície que tenha uma quantidade baixa de umidade e um conteúdo elevado de material orgânico, tende a reter os constituintes de massa molecular maior em um vazamento de hidrocarbonetos,

sendo que a adsorção de hidrocarbonetos em materiais do solo aumenta com um declínio de umidade e um aumento de conteúdo orgânico.

1.5.2.5 – Heterogeneidade do solo

Heterogeneidades do solo referem-se à variação da estrutura, estratificação, tipo e tamanho das partículas do solo, sendo que estas características acarretam em diferenças na porosidade e na condutividade hidráulica (permeabilidade), dentro, ou entre as diferentes camadas de solo. Por exemplo, um perfil de solo num determinado local pode consistir de solo arenoso junto com solo rico em argila. As camadas de solo rico em argila podem impedir, ou até mesmo confinar a migração de fluídos, enquanto a camada de solo arenoso não impede e nem confina (Guiguer, 2000).

As mudanças nas diferentes camadas de solo podem ser:

- contínuas e gradativas (mudança gradual de tipos e estrutura do solo);
- descontínuas e bem-definidas.

A permeabilidade intrínseca (k), chamada por alguns de permeabilidade específica, é função do tipo de material poroso, sua granulometria e sua disposição estrutural. Na Tabela 8 são apresentados alguns exemplos de permeabilidade intrínseca e condutividade hidráulica para alguns tipos de materiais não consolidados.

TABELA 8 – Faixa de valores de permeabilidade intrínseca e condutividade hidráulica para vários materiais não consolidados

Material	Permeabilidade Intrínseca (cm²)	Condutividade Hidráulica (cm/s)
Argila	$10^{-4} - 10^{-11}$	$10^{-9} - 10^{-6}$
Silte; silte arenoso	$10^{-11} - 10^{-9}$	$10^{-6} - 10^{-4}$
Areia argilosa	$10^{-11} - 10^{-9}$	$10^{-6} - 10^{-4}$
Areia siltosa; areia fina	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^{-5} - 10^{-3}$
Areia bem distribuída	$10^{-8} - 10^{-6}$	$10^{-3} - 10^{-1}$
Cascalho bem distribuído	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^{-2} - 10^0$

FONTE: Fetter, 1988

Várias pesquisas foram realizadas com a finalidade de se determinar fórmulas de cálculo da permeabilidade intrínseca, resultando em algumas conclusões:

- quanto maior o tamanho médio dos grãos do solo, maior a permeabilidade (porque os vazios são maiores);
- quanto maior o desvio padrão do diâmetro das partículas, menor a permeabilidade (o aumento do desvio padrão indica maior variação dos tamanhos dos grãos, com os grãos pequenos ocupando os espaços vazios entre os grãos grandes);
- amostras com um tamanho de grão dominante apresentam maior permeabilidade.

Assim sendo, após fazer um levantamento bibliográfico a respeito da importância de estudos de percolação de um soluto por um meio poroso, com vistas a um melhor entendimento do processo de remediação de solos e águas subterrâneas baseado em oxidação química, este trabalho teve a proposta de desenvolver uma instrumentação com capacidade para o monitoramento da percolação de solutos por um meio poroso, levando-se em consideração as características físicas e químicas destas matrizes ambientais, que fosse robusto e sensível o suficiente para a realização de experimentos diretamente na zona insaturada do solo presente em uma determinada área contaminada, ou seja, *in situ*.

2. OBJETIVOS

Pelo fato de ainda ser pouco utilizada no Brasil, a técnica de remediação utilizando Processos Oxidativos Avançados (POA), carece de informações técnicas que otimizem sua aplicação em solos e águas subterrâneas contaminados, por exemplo, por compostos orgânicos. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho é gerar subsídios para o entendimento de alguns aspectos relacionados a esta técnica de remediação. Para isto, é de fundamental importância o estudo da difusão de um soluto através de um meio poroso, para se poder avaliar como as características físicas deste meio podem interferir na dispersão do oxidante, quando da adição do mesmo para a promoção da mineralização dos contaminantes de interesse (CI) presentes, por exemplo, na zona insaturada do solo.

Em vista disto, este trabalho se propõe a desenvolver uma instrumentação com capacidade de monitoramento da difusão de um soluto por um meio poroso, que seja robusta para aplicação tanto em escala laboratorial quanto *in-situ*. O princípio básico desta instrumentação é monitorar, inicialmente, a percolação de uma espécie não reativa (NaCl) através do acompanhamento da variação do sinal de condutância e após, monitorar a percolação de uma espécie reativa (H_2O_2) através do acompanhamento da variação do sinal de potencial redox.

Como objetivo final, a instrumentação desenvolvida para espécies reativas será aplicada em experimentos com injeção de um reagente de Fenton modificado, denominado Fentox[®], em uma coluna de leito fixo contendo um solo contaminado com gasolina, sendo que o monitoramento da percolação será através do acompanhamento do sinal de potencial em função da degradação dos compostos orgânicos monoaromáticos (BTEX), presentes na gasolina.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Testes iniciais

O sistema de remediação abordado por este trabalho está baseado em um tipo de processo oxidativo avançado, ou seja, injeção de um oxidante diretamente na zona insaturada do solo para promover a oxidação e conseqüente mineralização do contaminante presente nesta região. Após um levantamento bibliográfico a respeito deste tema, foi verificada a inexistência de um equipamento que fosse robusto e com capacidade para monitorar a percolação do oxidante *in-situ*, ou seja, diretamente no local onde comprovadamente há presença de uma área contaminada.

A premissa inicial foi monitorar a percolação por meio da injeção no meio poroso de uma espécie conservativa, ou seja, que não tivesse interação com os componentes naturalmente presentes no solo, visto que a idéia seria desenvolver um sistema com capacidade de detectar a percolação do soluto em função somente das características físicas do meio, como por exemplo, a porosidade. Aliado a este fator, o parâmetro escolhido para detectar esta infiltração também deveria ser simples, ou seja, que não necessitasse de tratamento do sinal obtido visto que o mesmo seria aplicado diretamente em experimentos de campo.

Dentro deste conceito, foi decidido que seria utilizado uma solução eletrolítica de NaCl como espécie não reativa e, pelo fato da mesma causar uma variação significativa nos valores de condutância quando injetada no solo, o parâmetro para monitoramento escolhido foi a condutância, parâmetro este de leitura direta em função da variação do sinal obtido.

Partindo-se do conceito que a medida de condutância pode ser expressa como a somatória das mobilidades individuais dos íons presentes entre dois eletrodos separados por uma distância fixa, a idéia foi construir uma barra de aço inoxidável (material robusto) que serviu como um eletrodo, contendo parafusos, também de aço inoxidável, separados da barra por um material isolante, que serviram como o outro eletrodo. Assim sendo, a variação do sinal de condutância deveria ocorrer em função dos íons presentes entre a barra e o parafuso.

Assim sendo, com o intuito de verificar a eficiência do sistema proposto para esta medida de difusão em um meio poroso, inicialmente foi desenvolvida uma instrumentação constituída de um tubo mecânico de aço inoxidável 304 com 10 cm de comprimento, 2 cm de diâmetro interno e 4 cm de diâmetro externo, contendo três parafusos, também de aço inoxidável, igualmente espaçados (2,5 cm) sendo que os mesmos foram utilizados como sensores para medida de condutância. Tais parafusos foram isolados da barra utilizando-se de anéis de Teflon[®] com 3 mm de espessura.

Os fios provenientes dos sensores foram presos, internamente, a cada parafuso individualmente, saindo por dentro do tubo com destino ao circuito montado para o controle do sistema. Para que o tubo de aço servisse como um eletrodo foi necessário que na extremidade superior do mesmo fosse colocado um parafuso, sem o isolamento com Teflon[®], sendo que o fio proveniente deste também foi conectado ao circuito.

Na Figura 10 é mostrada, esquematicamente, o sistema contendo os sensores para a medida da condutância.

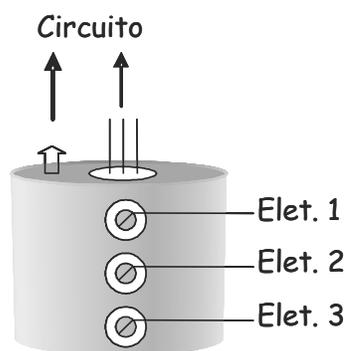


Figura 10 – Instrumentação desenvolvida, inicialmente, para testar a eficiência do monitoramento da difusão proposto.

Para o monitoramento do sinal da condutância obtido pelos sensores, foi montado um circuito em uma placa comercial contendo trilhas prontas, para verificar se os eletrodos previamente concebidos seriam capazes de detectar a variação do sinal de condutância frente à adição de NaCl 1 mol L^{-1} (Figura 11). Cabe ressaltar que a condutância foi monitorada a partir do valor obtido em um condutivímetro Analyser 650.

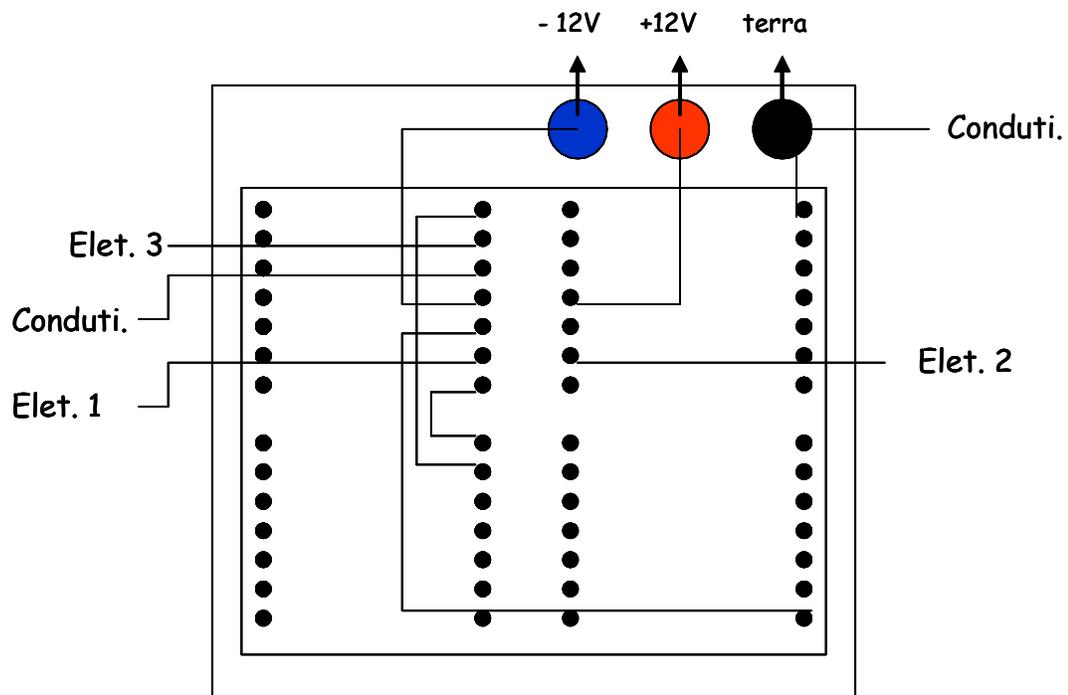


Figura 11 – Circuito montado para o monitoramento da variação do sinal da condutância.

A instrumentação desenvolvida foi testada colocando-se o tubo de aço contendo os sensores em uma extremidade de um recipiente retangular com 15 cm de comprimento, 5 cm de altura e 2 cm de largura contendo o meio poroso (areia). Na outra extremidade (10 cm de distância) foi colocada uma ponteira para a injeção de 500 mL da solução de NaCl 1 mol L⁻¹, sob ação da gravidade, como demonstrado na Figura 12.

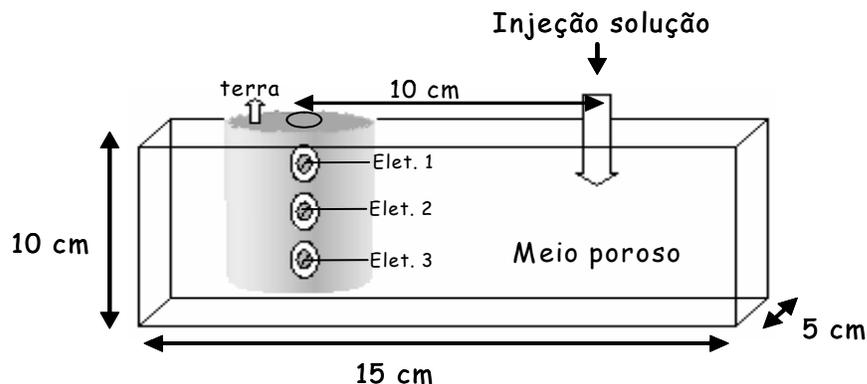


Figura 12 – Sistema montado para a realização dos experimentos iniciais para verificação da eficiência do sistema proposto para monitoramento da percolação de um soluto por um meio poroso

Depois da realização deste experimento inicial utilizando espécies não reativas (NaCl) como soluto a ser monitorado, foi montada a instrumentação robusta com capacidade para aplicação *in-situ*, sendo que após comprovada a eficiência da aplicação de tal instrumentação, foi montado o outro sistema para o monitoramento de espécies reativas (H₂O₂). No entanto para este último caso, foi aproveitada uma parte da instrumentação já previamente construída para espécies não reativas, com algumas poucas mudanças. Sendo assim, a partir da próxima seção, será descrita simultaneamente a construção da instrumentação utilizada para o monitoramento da percolação tanto para espécies não reativas, como para espécies reativas.

3.2 – Desenvolvimento da instrumentação

A instrumentação desenvolvida para a realização dos experimentos *in-situ* consiste basicamente de uma barra de aço inoxidável contendo sensores, dispostos igualmente espaçados entre si. Foram construídas barras com 1 m de comprimento contendo 8 sensores e barras com 1,5 m de comprimento contendo 12 sensores. Para a confecção das barras, foram utilizados tubos mecânicos de aço inoxidável 304 com diâmetro externo de 22 mm e 11 mm de diâmetro interno, sendo que os sensores são constituídos de parafusos com 10 mm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro, também de aço inoxidável.

Os experimentos foram conduzidos utilizando-se do monitoramento da percolação por um meio poroso de dois tipos diferentes de espécies: não reativas (NaCl) e reativas (H₂O₂).

Para o monitoramento da difusão de espécies não reativas foi utilizada como parâmetro de medida a condutância, cujo sinal foi registrado em tempo real através do condutivímetro, enquanto que para as espécies reativas foi utilizado o potencial redox, cujo sinal foi registrado, também em tempo real, por um potenciômetro Micronal B374.

Para a seleção dos sensores foi utilizada uma chave analógica do tipo ADG201A, sendo que todo o sistema é controlado por um microcomputador através de uma interface paralela do tipo PCL711S com conversores A/D e D/A. Para o monitoramento, pelo microcomputador, dos sinais obtidos, foi utilizado o programa Visual Basic 3.0. Na Figura 13 é mostrado, esquematicamente, o sistema desenvolvido.

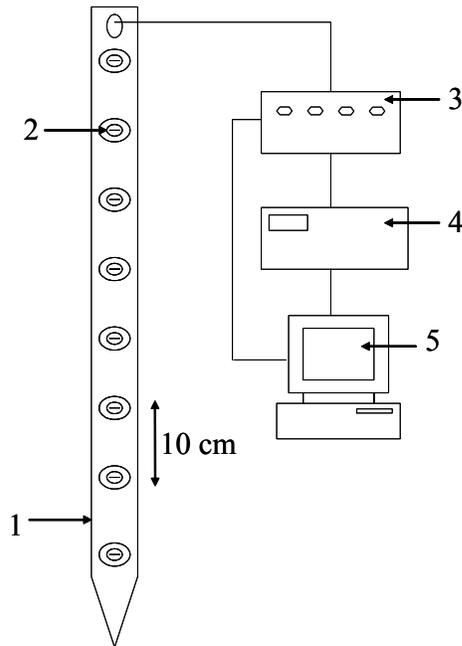


Figura 13 – Sistema desenvolvido para o monitoramento da difusão de solutos em meio poroso contendo: 1) barra de aço inoxidável; 2) sensores (parafusos de aço inoxidável); 3) chave analógica; 4) condutivímetro ou potenciômetro e 5) microcomputador.

3.3 – Circuito para a seleção dos sensores

Os sinais lógicos provenientes da interface PCL711S foram multiplexados por um conjunto de circuitos integrados SN74LS373N denominados de “latches”, sendo que estes são os controladores das chaves analógicas do tipo ADG201A, responsáveis pela seleção dos sensores. Mais especificamente, a interface PCL711S contém 16 bits para entrada de sinal, o que permite o monitoramento de, no máximo, 16 sensores e, como para o sistema proposto para medida da difusão em meio poroso foram necessários um número de sensores superior a 16, foi realizada a multiplexação através da utilização dos “latches”, o que permitiu, para este caso específico, o monitoramento de até 64 sensores. Sendo assim, para cada conjunto de oito sensores, foram necessários um “latch” e duas chaves analógicas.

O diagrama eletrônico empregado para multiplexar as saídas da interface PCL711S, permitindo assim o controle dos 64 sensores pode ser observado na Figura 14, onde está sendo mostrado somente um conjunto completo para o monitoramento de

uma barra contendo 8 sensores, ou seja, um “latch” e duas chaves analógicas, como anteriormente explicado.

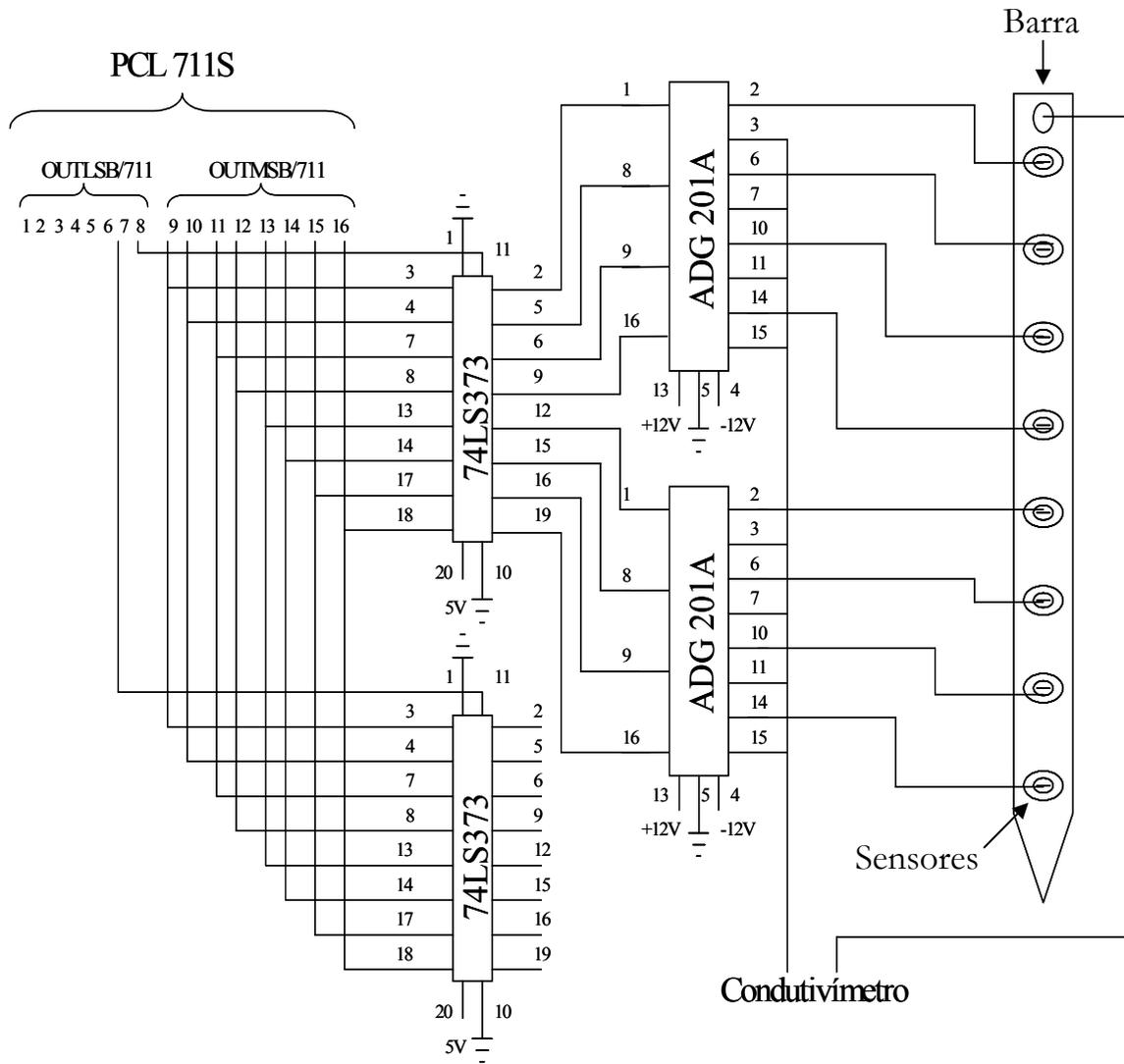


Figura 14 – Esquema mostrando o circuito desenvolvido para a multiplexação e controle de um conjunto completo para uma barra contendo 8 sensores

3.4 – Construção das barras contendo os sensores

3.4.1 – Espécies não reativas: condutância

A Lei de OHM estabelece que a corrente (I) que flui em um condutor é diretamente proporcional à força eletromotriz aplicada (E) e inversamente proporcional à resistência (R) do condutor:

$$I = \frac{E}{R} \quad (7)$$

sendo que a recíproca da resistência é chamada de condutância (G).

Em soluções líquidas, a corrente é conduzida entre dois eletrodos pelos íons dissolvidos presentes no meio e, por este motivo, a condutância de uma solução depende do número e dos tipos de íons na solução. Sendo assim, a condutância é uma medida da somatória das mobilidades individuais de todos os íons presentes no meio, contidos entre dois eletrodos separados por uma distância fixa, ou seja, quanto maior o número de íons presentes para conduzir corrente, a somatória das mobilidades individuais será maior e, conseqüentemente, maior será o valor da condutância.

Seguindo esta teoria, para a medida da difusão de espécies não reativas utilizando como parâmetro de medida a condutância, para o presente trabalho, a própria barra de aço inoxidável serviu como um eletrodo, e os parafusos, separados da barra por um anel isolante de Teflon[®] (2 mm), como o outro eletrodo. Sendo assim, o sinal da condutância foi obtido em função da somatória das mobilidades dos íons presentes entre a barra e os parafusos.

Na Figura 15 é mostrado, detalhadamente, a barra de aço inoxidável contendo os parafusos, isolados por anéis de Teflon[®], e na Figura 16 são mostradas as barras após a construção das mesmas.

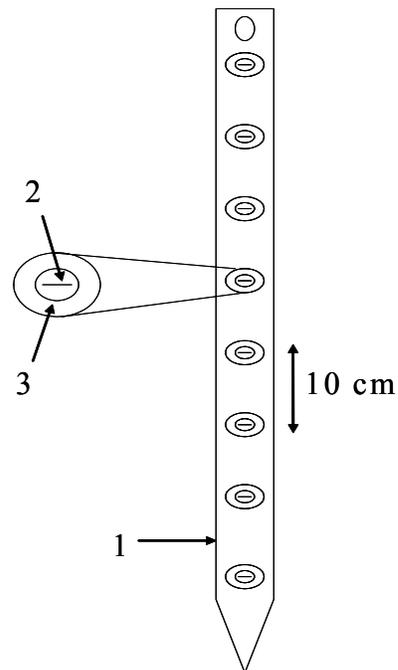


Figura 15 – Sistema para medir difusão em meio poroso consistindo de: 1) barra de aço inoxidável; 2) parafuso de aço inoxidável e 3) anel de Teflon®

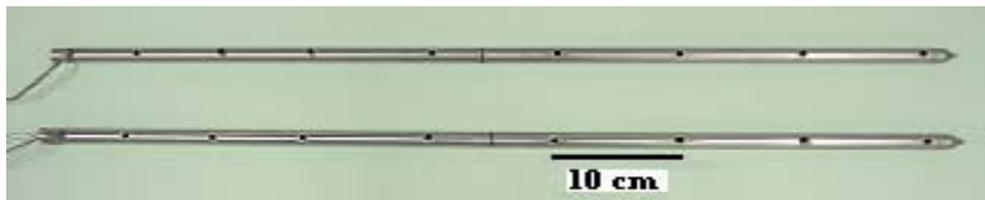


Figura 16 – Barras de aço inoxidável contendo os sensores igualmente espaçados para medida da condutância.

3.4.2 – Espécies reativas: potencial redox

O problema essencial da análise potenciométrica é a determinação da concentração de uma espécie iônica através da medida do potencial, sendo que a base teórica que relaciona a concentração com o potencial é a equação de Nernst. Para isto são utilizados dois tipos de eletrodos imersos na solução a ser determinado o potencial, o indicador e o referência.

O eletrodo indicador ideal é aquele que, para uma pequena variação da concentração de um determinado analito, tem uma grande variação da diferença de potencial, isto é, diferentes concentrações fornecem diferentes potenciais, e quanto maior a diferença entre estas medidas, mais facilmente consegue-se distinguir entre concentrações muito próximas, ou seja, o eletrodo indicador tem uma grande sensibilidade. Além disto, para que este eletrodo seja ideal, o mesmo tem que responder somente à concentração daquele determinado analito, ou seja, tenha seletividade.

O eletrodo de referência ideal é aquele que além de ser absolutamente indiferente às variações de concentração do analito também tenha um potencial invariável e estável durante toda a medição.

Para que um eletrodo seja empregado como referência, o mesmo deve apresentar as seguintes características, além da invariabilidade do potencial durante o processo: (1) deve ser de fácil preparação, (2) rápido ajustamento a um determinado e exato potencial, (3) o potencial do eletrodo deve responder prontamente a uma variação de temperatura, porém, assim que a temperatura inicial é restabelecida, o seu potencial deve voltar ao valor inicial e, finalmente, (4) baixa polarizabilidade, isto é, mesmo havendo passagem de pequenas correntes pelo eletrodo, não deve haver mudança considerável no seu potencial.

A necessidade de contar com o eletrodo de referência deve-se à impossibilidade de medir diretamente o potencial do eletrodo indicador. O eletrodo indicador, imerso na solução em estudo, é associado, através de uma ponte salina, ao eletrodo de referência, para que então, tenha-se condição de medir a força eletromotriz (f.e.m.) ou potencial da célula.

Dentro deste conceito, para que seja possível medir uma diferença de potencial em uma célula contendo os dois eletrodos e a amostra a ser analisada é necessário: (1) que os eletrodos estejam conectados externamente, por meio de um condutor metálico, (2) que a solução interna do eletrodo de referência e a externa a ser medida estejam em contato via ponte salina para permitir o movimento de íons entre elas e (3) que uma reação de transferência de elétrons possa ocorrer em cada um dos eletrodos.

Sendo assim, para o presente trabalho, com o intuito de monitorar a percolação de uma espécie reativa por meio da variação do sinal de potencial redox, foi necessária a construção de um eletrodo de referência, cujo potencial é fixo e conhecido, e que também seja de um material robusto, visto que o mesmo foi utilizado para medidas *in-situ*. Como eletrodo indicador, após vários testes descritos no próximo item, foram utilizados os próprios sensores de parafusos de aço inoxidável, também utilizados para a medida de condutância.

3.4.2.1 – Construção do eletrodo de referência de Ag/AgCl

Para a construção do eletrodo de referência, inicialmente foi feita a deposição de cloreto na superfície de um fio de prata com diâmetro de 1,0 mm. Para isto, o fio de prata, juntamente com um eletrodo de platina, foram inseridos em uma solução de ácido clorídrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com posterior aplicação de um potencial de $+0,5 \text{ V}$, sob constante agitação da solução. Na Figura 17 é mostrado o sistema montado para a deposição do cloreto no fio de prata

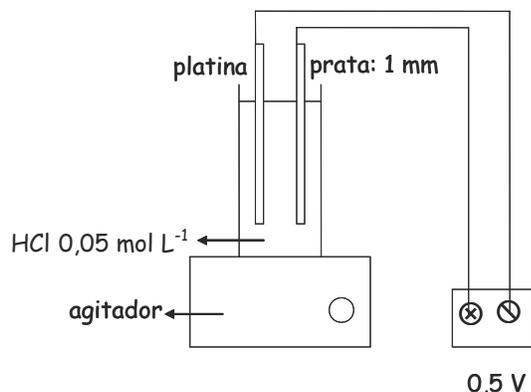


Figura 17 – Sistema montado para a deposição de cloreto na superfície do fio de prata.

Após a deposição, foi construído o eletrodo de referência, constituído de um tubo mecânico de aço inoxidável 304 com 50 cm de comprimento (diâmetro externo de 22 mm e interno de 11 mm) recoberto, interna e externamente, com uma camada de tinta epóxi. Este recobrimento teve a função do total isolamento da barra com a finalidade de evitar o potencial de junção, internamente entre a solução de KCl 4 mol L^{-1} e o aço da barra e externamente, também entre o aço da barra e a solução a ser medida,

lembrando que somente o aço dos parafusos é que serviu como eletrodo indicador. Foi utilizado um suporte de PVC para que o fio de prata ficasse dentro da barra e isolado da mesma, como demonstrado na Figura 18.

Uma solução de KCl 4 mol L⁻¹ (APHA, 1985) foi adicionada dentro da barra, sendo que na parte inferior desta foram feitos quatro orifícios, preenchidos internamente com material de um elemento filtrante com pouca porosidade (material constituído de acetato de celulose utilizado em sistemas para filtração de água). Tais orifícios serviram como ponte salina para permitir o movimento de íons entre a solução interna de KCl 4 mol L⁻¹ e a solução externa a ser medido o potencial.

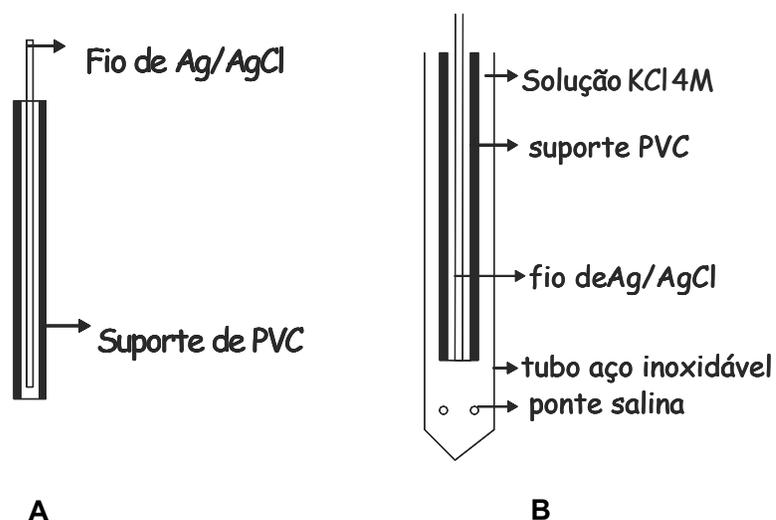


Figura 18 – Esquema mostrando: (A) fio de Ag/AgCl preso ao suporte de PVC e (B) suporte de PVC, contendo o fio de prata, dentro da barra de aço inoxidável (recoberto internamente e externamente com tinta epóxi)

Na Figura 19 é mostrado, esquematicamente, o sistema montado para medida do potencial redox. Por definição, na apresentação deste trabalho, onde se lê eletrodo construído, refere-se ao eletrodo de referência construído de Ag/AgCl, KCl(4 mol L⁻¹).

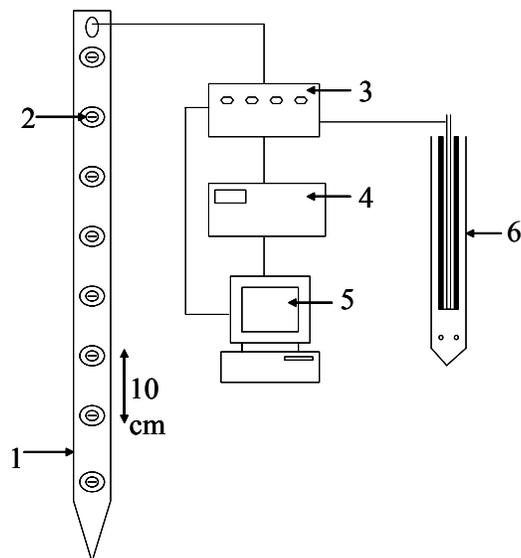


Figura 19 – Sistema desenvolvido para o monitoramento da difusão das espécies reativas em meio poroso contendo: 1) barra de aço inoxidável; 2) eletrodos indicadores (parafusos); 3) chave analógica; 4) potenciômetro; 5) microcomputador e 6) eletrodo de referência construído. Desenho fora de escala

Após a confecção do eletrodo de referência, foram realizados vários testes comparativos para a verificação da eficiência das medidas do potencial. Para isto, o mesmo foi testado frente a vários pares de eletrodos (referência//indicador), entre eles: (1) construído//Pt, (2) construído//aço, (3) combinado (comercial), (4) Ag/AgCl,KCl(4 mol L⁻¹)//Pt e (5) Ag/AgCl,KCl(4 mol L⁻¹)//aço. Tais pares de eletrodos foram inseridos em várias soluções com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio para verificar a resposta dos mesmos frente a vários valores de potencial redox. O eletrodo (3) foi utilizado como referência para os demais, visto que o mesmo é um comercial amplamente utilizado para medidas deste parâmetro. Os eletrodos (4) e (5) são constituídos de um eletrodo de referência comercial de Ag/AgCl,KCl(4 mol L⁻¹) frente aos indicadores de platina e aço, com intuito de comparar com os valores obtidos pelo construído.

3.5 – Desenvolvimento dos programas para o monitoramento dos sinais

3.5.1 – Espécies não reativas

Para o monitoramento da condutância, como citado anteriormente, foi desenvolvido um programa computacional, escrito em Visual Basic 3.0, para o controle do sistema desenvolvido. O programa apresenta uma série de rotinas que permitem controlar, independentemente, cada dispositivo do sistema, tais como as barras e, conseqüentemente, os sensores a serem utilizados, o tempo de experimento assim como o valor basal de condutância.

Como demonstrado na Figura 20, cada conjunto de oito sensores corresponde a uma barra a ser monitorada. Dentro desta barra, os sensores funcionam independentes, ou seja, a partir do momento que a solução atinge um determinado sensor, o sinal da condutância no mesmo aumenta acima do valor basal, previamente estabelecido e, assim sendo, o programa interrompe o monitoramento deste sensor, continuando com os demais. Cabe ressaltar que no início, antes da chegada da solução, os sensores têm a coloração vermelha na tela do computador e após a chegada da solução e, conseqüentemente, ultrapassar o valor basal, a coloração dos sensores passa a ser verde. A coloração amarela significa que aqueles sensores não estão sendo monitorados, visto que nesta barra somente quatro sensores estão sendo utilizados, ou seja, os quatro superiores.

Com a finalidade de poder lançar em gráfico os dados obtidos após a realização do experimento, o programa tem a capacidade de gravar simultaneamente a barra, o sensor e o tempo a qual a solução demorou para atingir tal sensor.

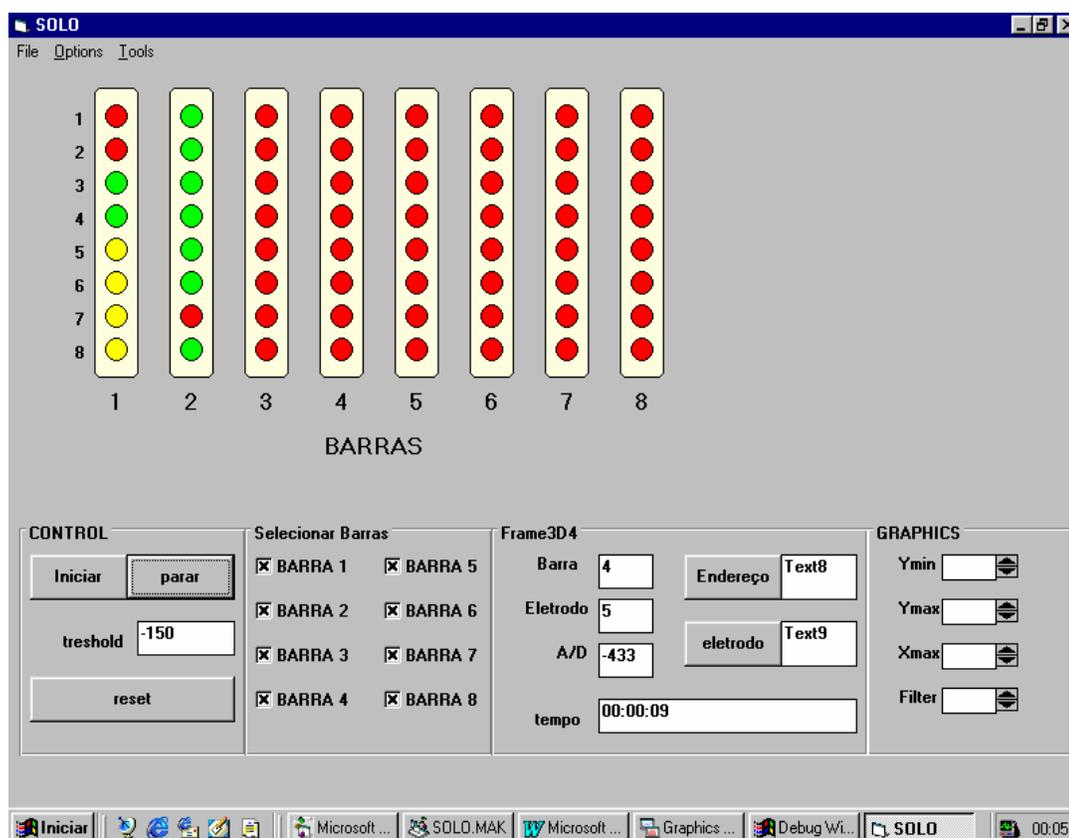


Figura 20 – Imagem da tela do computador mostrando a interface do programa desenvolvido para o monitoramento da difusão das espécies não reativas

3.5.2 – Espécies reativas

Para o monitoramento do potencial redox, o programa utilizado foi o mesmo que o desenvolvido para a condutância com relação à escolha das barras e o valor basal a ser atingido. A diferença está no fato da possibilidade de fornecer qual o tempo desejado para a realização do experimento assim como o intervalo de tempo o qual o programa faz uma varredura do sinal em todos os sensores. Após tal varredura, o programa tem a capacidade de fazer um gráfico simultaneamente dos valores obtidos para cada barra e, conseqüentemente, para cada sensor. Além disto, o programa também tem a capacidade de gravar, para todas as barras, e para todos os sensores o valor do potencial lido, durante o intervalo de tempo pré-estabelecido.

Na Figura 21 é mostrado, na tela do computador, o layout do programa desenvolvido, também em Visual Basic 3.0, para o monitoramento da difusão das

espécies reativas, a partir do programa desenvolvido para o monitoramento das espécies não reativas.

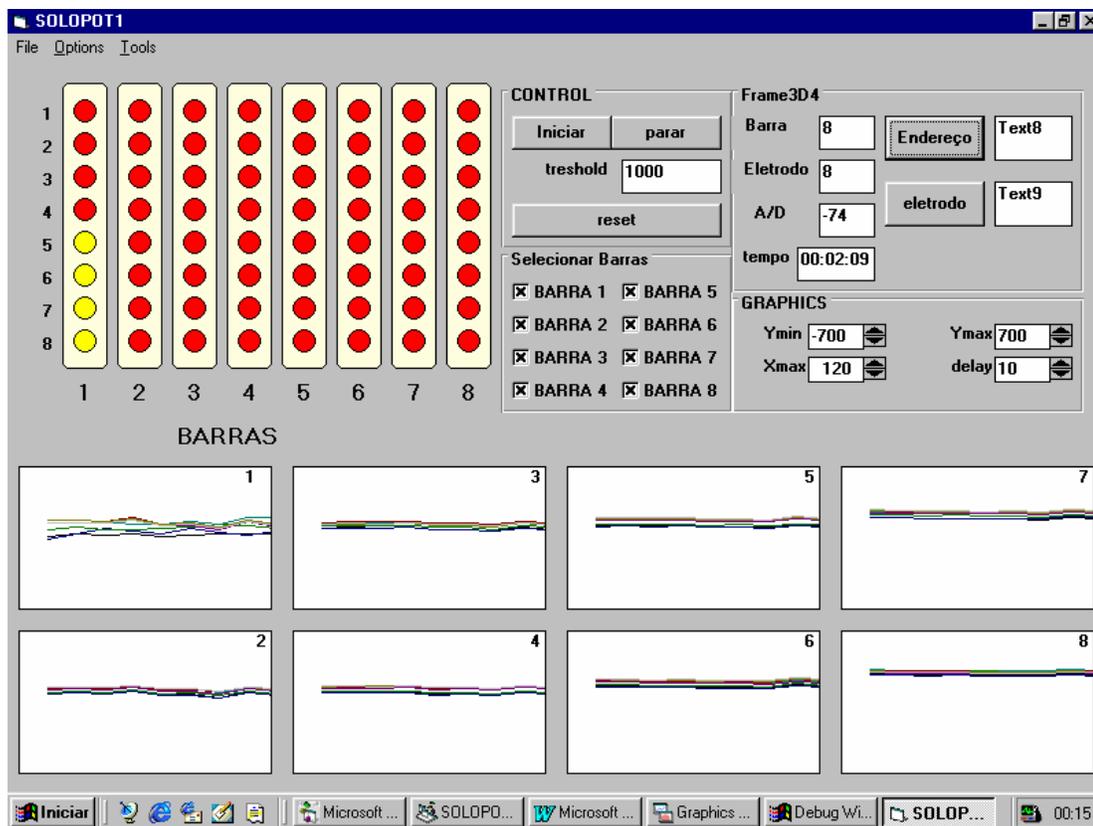


Figura 21 – Imagem da tela do computador mostrando a interface do programa desenvolvido para o monitoramento da difusão das espécies reativas

Cabe ressaltar que, para este experimento, o principal objetivo é o monitoramento da variação do sinal de potencial ao longo do tempo e, diferente do experimento para espécies não reativas, não há interesse que o monitoramento do sensor seja interrompido após a chegada da solução. Assim sendo, é fornecido um valor basal de potencial alto para que o mesmo não seja alcançado não acarretando, portanto, na interrupção do monitoramento.

3.6 – Verificação da resposta dos eletrodos indicadores de aço frente à concentração de um oxidante

Este experimento teve o intuito de fazer uma normalização dos valores de potencial obtidos pelos experimentos de difusão realizados *in-situ*, ou seja, extinguir as possíveis diferenças nas respostas dos sinais de potencial obtidos entre os eletrodos indicadores (parafusos de aço), ocasionado, por exemplo, pelas diferenças na composição do aço de cada parafuso.

Para isto, as barras contendo os parafusos, juntamente com o eletrodo indicador construído foram inseridos dentro de um tubo de PVC com 2,0 m de comprimento e 2,5 cm de diâmetro contendo, inicialmente, apenas água. Após aproximadamente 15 minutos, quando o sistema estava estabilizado, foi adicionada uma solução de H_2O_2 2 % (v/v), com posterior agitação manual para homogeneização, sendo que o tempo total do experimento foi de 60 minutos.

3.7 – Experimentos realizados no laboratório

3.7.1 – Determinação da condutividade hidráulica

Para o experimento de difusão em meio poroso realizado no laboratório, a condutividade hidráulica foi determinada através do método do permeâmetro de carga constante, empregado para solos granulares com alta permeabilidade. Na Figura 22 é mostrado, esquematicamente, o sistema utilizado para a determinação da condutividade hidráulica.

Este ensaio se baseia em medir-se o volume de água (V) que percola por uma amostra presente em um recipiente em determinados intervalos de tempo (t). Para este caso específico, a carga (ΔH) permanece constante durante todo o ensaio.

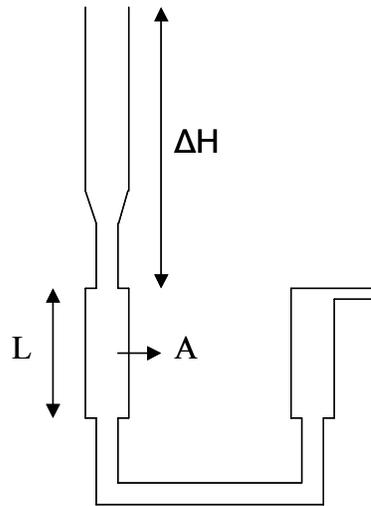


Figura 22 - Sistema utilizado para a determinação da condutividade hidráulica.

Para o cálculo da condutividade hidráulica (K) foi utilizada a seguinte relação:

$$\kappa = \frac{V \times L}{A \times \Delta H \times t} \quad (8)$$

Sendo: V = volume coletado de água após passagem pelo meio poroso

L = comprimento do recipiente contendo o meio poroso

A = área do recipiente contendo o meio poroso

ΔH = altura da coluna d'água mantida constante (carga)

t = tempo de percolação da água

3.7.2 – Medidas em laboratório de difusão em meio poroso.

3.7.2.1 – Determinação da porosidade total do meio poroso utilizado

Para caracterização do meio poroso, em uma proveta previamente pesada foi adicionado, até o preenchimento total da mesma, o meio poroso em questão, sendo o sistema total novamente pesado. Descontando-se a massa somente da proveta tem-se a massa do material. Em seguida, vagarosamente foi adicionada água até que todo o ar presente nos poros fosse substituído pela água, ou seja, até total saturação do meio

poroso. Após, o sistema completo foi pesado e, descontando-se a massa somente do meio poroso obtém-se a quantidade de água necessária para a total saturação, ou seja, a porosidade do material.

Estes resultados serviram de base para os experimentos de percolação no que diz respeito à quantidade total de solução a ser injetada no recipiente até total saturação do mesmo, indicando assim o final do experimento.

3.7.2.2 – Realização dos experimentos

Após a construção do sistema contendo os sensores, o mesmo foi testado em experimento de escala laboratorial utilizando um recipiente contendo aproximadamente 180 kg de areia, com a injeção de aproximadamente 40 L (porosidade do meio) de uma solução de NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, para o caso das espécies não reativas. Inicialmente a injeção foi realizada somente por ação da gravidade e depois sob pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm, o que corresponde a uma taxa de injeção de 5, e 570 L h^{-1} , respectivamente. Para o caso das espécies reativas, foi utilizada uma solução de peróxido de hidrogênio 3,0 % (v/v), com injeção somente sob uma pressão manométrica de 0,5 atm.

Como valor basal, previamente estabelecido antes do início de cada experimento, foi utilizado 100 mS para o caso das espécies não reativas e 3000 mV para o caso das espécies reativas.

Para fazer a injeção das soluções sob pressão foi utilizado um recipiente com dois orifícios. Em um deles foi adaptada uma conexão para a entrada de ar sintético, que serviu para pressurizar o recipiente e, no outro orifício, também foi adaptada uma conexão para a saída das soluções em direção ao recipiente contendo o meio poroso a ser estudado.

Após o término de cada experimento, o recipiente contendo o meio poroso foi lavado exaustivamente com água, com o intuito de diminuir ao máximo os valores basais, tanto de condutância como de potencial.

Para o caso da condutância, foram colocadas no meio poroso três barras, sendo uma logo abaixo da ponteira de injeção e as outras duas, igualmente espaçadas (10 cm), ao lado da mesma ponteira, sendo que esta foi posicionada a uma profundidade

de 20 cm a partir da superfície. Cabe ressaltar que as barras foram colocadas somente em um lado do recipiente, sendo que os resultados foram extrapolados para o recipiente como um todo.

Na Figura 23 é mostrado o sistema preparado para fazer a injeção do eletrólito sob pressão.

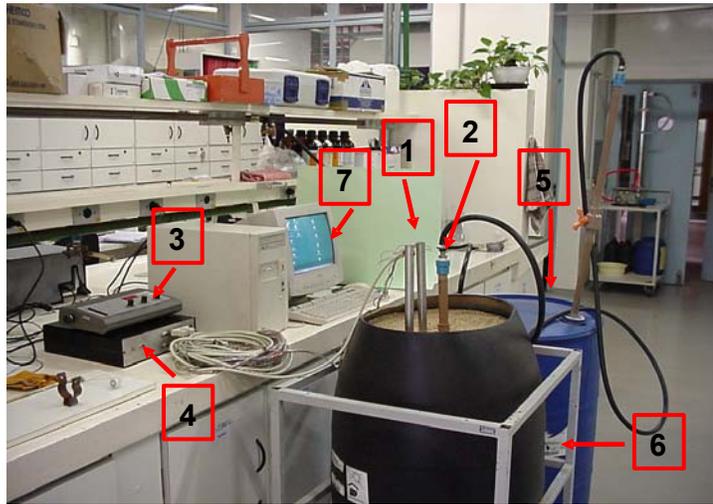


Figura 23 – Sistema preparado para injeção sob pressão contendo: 1) duas barras com oito eletrodos cada; 2) ponteira de injeção; 3) condutivímetro ou potenciômetro; 4) circuito contendo as chaves analógicas; 5) recipiente contendo a solução; 6) recipiente contendo o meio poroso e 7) microcomputador.

Na Figura 24 é mostrada a ponteira utilizada para injeção das soluções no meio poroso. A mesma é um modelo 615 da marca Solinst composto de um corpo cilíndrico de aço inoxidável com 22 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro interno contendo 10 orifícios ao longo da mesma. Internamente há uma tela de filtro cilíndrica, também de aço inoxidável para evitar a entrada de material dentro da ponteira ocasionando entupimentos. Na parte superior há um encaixe na forma de rosca para o uso de martelos específicos do tipo vibratório para que a mesma possa ser inserida no solo, tanto para amostragem de água subterrânea quanto para a injeção de um oxidante diretamente na zona insaturada.

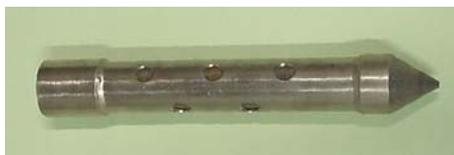


Figura 24 – Ponteira utilizada para injeção das soluções no meio poroso

Para o monitoramento das espécies reativas utilizando o potencial redox como parâmetro de medida, foram utilizadas somente duas barras de 1 m cada contendo os sensores, sendo que a 2 cm da ponteira foi colocado o eletrodo de referência construído, para assegurar que a solução ao ser injetada, impreterivelmente passe pela ponte salina presente no referênciã, como demonstrado na Figura 25.

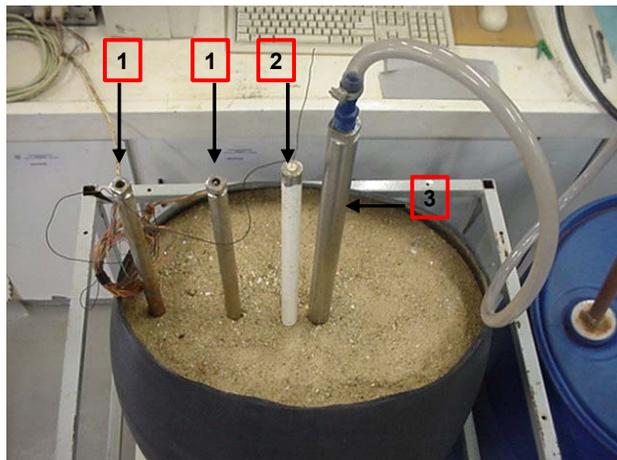


Figura 25 – Variação do sistema montado para estudo de difusão em laboratório para espécies reativas contendo: 1) barras com os sensores; 2) eletrodo de referênciã construído e 3) ponteira de injeção da solução de peróxido de hidrogênio 3 % (v/v)

Como descrito para o caso das espécies não reativas, aqui neste caso, como também se trata de um recipiente contendo areia distribuída uniformemente, as barras foram colocadas somente em um sentido radial, podendo-se, então, extrapolar os resultados obtidos para o sistema radial completo.

3.8 – Experimentos realizados *in-situ*.

3.8.1 – Determinação da condutividade hidráulica

Para a determinação da condutividade hidráulica *in-situ*, foi utilizado o ensaio de rebaixamento (ABGE, 1996). Tal ensaio consiste em medir a variação da carga (Δh), ou seja, a quantidade de líquido que está percolando por um determinado meio poroso, em determinados intervalos de tempo (t).

Na Figura 26 é mostrado, esquematicamente, como é realizado um ensaio de rebaixamento e, na Figura 27 é mostrado o trado tipo holandês com diâmetro de 10 cm (4") utilizado para a abertura do furo para a realização do ensaio na prática.

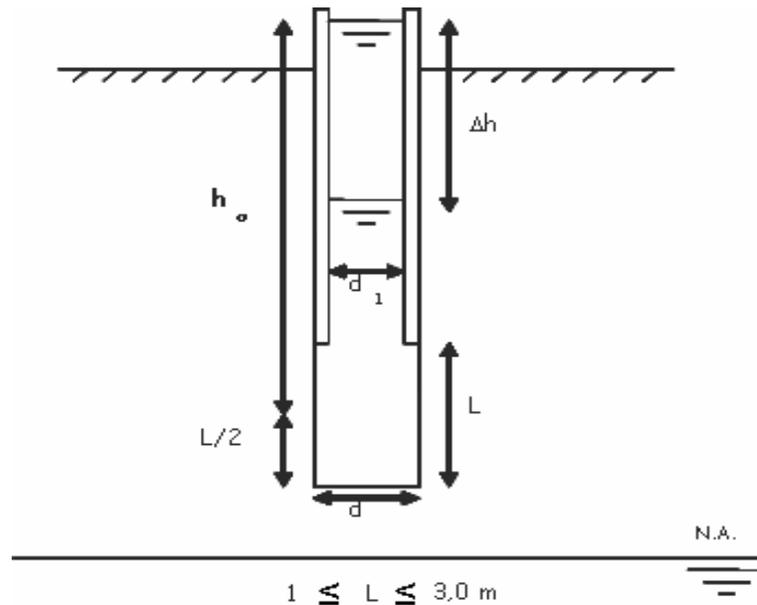


Figura 26 - Esquema utilizado para a determinação da condutividade hidráulica *in-situ*.



Figura 27 – Trado tipo holandês empregado para abertura do furo

Para o cálculo da condutividade hidráulica foi utilizada a seguinte relação:

$$\kappa = \frac{\Delta h}{\Delta t} \times \frac{d_1}{8 h_o \sqrt{d \times L}} \quad (9)$$

sendo:

Δh = variação da altura da coluna d'água (carga)

Δt = variação do tempo em função da variação da carga

d_1 = diâmetro interno

d = diâmetro externo

L = comprimento da seção de infiltração

h_o = comprimento total do furo

3.8.2 – Medidas *in-situ* de difusão em meio poroso

Para a realização dos experimentos *in-situ*, tanto para a difusão de espécies não reativas quanto para espécies reativas, foi utilizada uma área cujo solo tem condutividade hidráulica de $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, determinado pelo ensaio de rebaixamento, acima descrito, sendo que tal resultado classificou o meio como areias finas siltosas e argilosas.

O experimento foi montado colocando-se a ponteira de injeção a aproximadamente 50 cm de profundidade, 4 barras a 50 cm de distância do ponto de injeção e entre si, totalizando 2 m de distância. Assim como ocorrido com os experimentos realizados no laboratório, as barras foram colocadas somente em um sentido radial. No caso da injeção para o estudo das espécies não reativas, uma barra adicional foi colocada a 10 cm de distância da ponteira para avaliar a difusão quando do início da injeção. Para o caso das espécies reativas, ao invés de uma barra contendo sensores, ao lado da ponteira foi colocado o eletrodo de referência construído, com a finalidade de ao se injetar a solução de peróxido de hidrogênio no meio poroso, o mesmo já entre em contato com a solução interna do eletrodo via ponte salina. Na Figura 28 é mostrada a montagem de um experimento inicial para espécies não reativas realizado *in-situ*, onde foram utilizadas somente duas barras contendo os sensores.

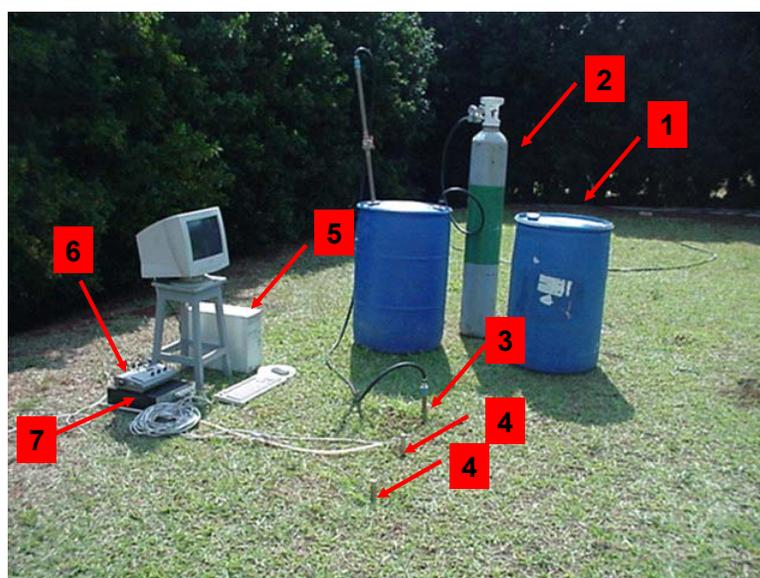


Figura 28 – Sistema montado para estudo de difusão *in-situ* contendo: 1) recipiente com a solução; 2) cilindro de ar comprimido; 3) ponteira de injeção; 4) barras contendo os sensores; 5) microcomputador; 6) condutivímetro e/ou potenciômetro e 7) circuito contendo as chaves analógicas

Para o caso das espécies não reativas foi injetada uma solução de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que para as espécies reativas foi utilizado H_2O_2 2 % (v/v). Para

ambos os casos, a injeção foi realizada utilizando pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm. A injeção pela ação da gravidade não foi realizada em virtude dos resultados pré obtidos pelos ensaios realizados em laboratório, onde foi constatada a inviabilidade para aplicação *in-situ* do mesmo devido ao padrão de percolação, ou seja, sentido não radial.

Cabe ressaltar que foram utilizadas duas barras com 1,0 m de comprimento contendo 8 sensores cada, localizadas a 0,5 e 1,0 m da ponteira e duas barras com 1,5 m de comprimento contendo 12 sensores cada, localizadas a 1,5 e 2,0 m da ponteira de injeção.

3.9 – Ensaios realizados em coluna

Este experimento foi realizado com o intuito de verificar a variação da resposta do sinal de potencial redox frente à percolação de um oxidante por um meio poroso contaminado com gasolina. Além do monitoramento do sinal do potencial em função do tempo, também foram monitorados os valores das concentrações dos compostos orgânicos monoaromáticos (BTEX), e do carbono orgânico total (TOC). Para isto, foi utilizado um processo oxidativo avançado (POA), fazendo-se passar um reagente de Fenton modificado (H_2O_2 e Fe-quelado), conhecido como Fentox[®], através da coluna contendo o solo contaminado com gasolina.

O meio poroso utilizado, ou seja, a areia, consiste do mesmo tipo que aquela nos experimentos realizados no laboratório para percolação com espécies reativas e não reativas. A contaminação do mesmo foi feita por meio da adição de gasolina, depois de retirado o componente alcoólico da mesma, na proporção de 70 mL de gasolina para 1200 g de solo. A retirada do álcool da gasolina foi realizada através da adição, em um funil de separação de 2 litros, de 1 litro de gasolina e 1 litro de água. Devido à alta solubilidade do álcool e a baixa solubilidade da gasolina em água, ocorre a separação em duas fases: fase aquosa contendo o álcool e fase orgânica contendo a gasolina.

O sistema desenvolvido consiste de uma coluna de plástico transparente com 35 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro. Ao longo da mesma foram colocados três sensores, constituídos de parafusos de aço inoxidável, com 47 mm de comprimento e 9 mm de diâmetro, sendo que na altura dos mesmos foram feitos furos com 9 mm de

diâmetro vedados com batoques, com a finalidade de retirar amostra de solo para monitorar a degradação dos BTEX em função do tempo de reação. Tais parafusos foram denominados de eletrodos 1, 2 e 3, localizados na superfície, meio e fundo da coluna, respectivamente.

Para caracterização do solo (seco em estufa a 120°C) após a adição do mesmo na coluna foram medidos: 1) a massa de solo necessária para preencher totalmente a coluna; 2) o volume de poro, por meio da adição de água até a saturação do sistema; 3) o tempo de residência hidráulico e 4) o volume de recirculação.

Para a realização dos experimentos, a percolação do oxidante sempre foi em fluxo descendente. Foram realizados dois tipos de percolação: um sob recirculação, sendo que o efluente da coluna retornava para o topo da mesma com o auxílio de uma bomba peristáltica, e o outro sob passagem única, ou seja, a coluna era constantemente suprimida com solução nova cujo efluente era descartado.

Para o caso dos experimentos realizados sob passagem única, a vazão utilizada para a injeção da água ou do oxidante foi de 8,5 mL min⁻¹ com um volume de recirculação de 250 mL e tempo total de experimento de 4 horas. Para o caso da passagem única, a vazão utilizada foi de 0,8 mL min⁻¹ sendo que o volume utilizado e o tempo de experimento estabelecido foram suficientes para permitir a construção da curva de ruptura para peróxido.

Para o caso da recirculação, amostras de solo foram retiradas periodicamente na altura dos sensores, após abertura da parte inferior da coluna para total esgotamento da mesma. Para o caso dos experimentos com passagem única, na parte inferior da coluna foi colocada uma ponteira com uma torneira acoplada, com a finalidade de coletar o efluente para controle das concentrações dos BTEX e do TOC, em função do tempo de experimento.

Com intuito de poder lançar em gráfico simultaneamente os resultados obtidos de potencial, degradação de BTEX e degradação de carbono orgânico total, os valores de potencial reportados são uma média de três valores obtidos no tempo estipulado para retirada das alíquotas de solo, ou seja, quando a amostragem foi realizada com 3600 s, o valor de potencial é uma média dos obtidos nos seguintes tempos: 3580, 3613 e 3647 s.

Este sistema foi controlado da mesma maneira como utilizado para os experimentos de percolação com NaCl e H₂O₂, ou seja, os sensores foram selecionados pelas chaves analógicas que são controladas pelos “latches”, sendo que a interface com o microcomputador foi feita através da placa PCL711S. Pelo fato do potencial redox ser o parâmetro a ser monitorado, o programa utilizado foi o mesmo que o utilizado para o monitoramento da percolação das espécies reativas.

Na Figura 29 é mostrado, esquematicamente, como foi planejado o sistema e a Figura 30 mostra o sistema montado para a realização do experimento.

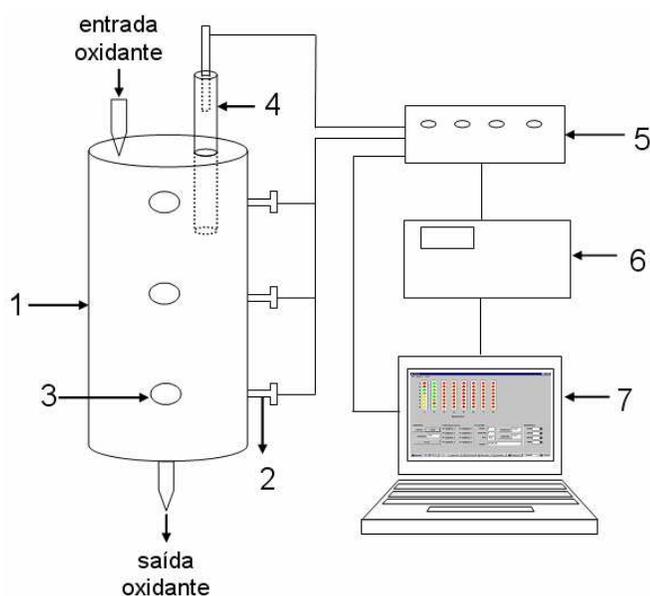


Figura 29 – Sistema desenvolvido para estudo em coluna contendo: 1) coluna com o meio poroso; 2) sensores (parafusos de aço inoxidável); 3) furos para retirada de amostra; 4) eletrodo de referência; 5) chave analógica; 6) potenciômetro; 7) microcomputador

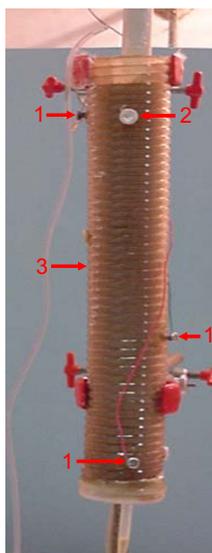


Figura 30 – Sistema montado para os experimentos de percolação em coluna contendo: 1) sensores (parafusos de aço inoxidável; 2) furos para retirada de amostra de solo e 3) coluna

Para os experimentos com coluna, o eletrodo de referência foi constituído do mesmo fio de Ag/AgCl utilizado nos experimentos de percolação, preso ao suporte de PVC, sendo que este suporte foi inserido em um tubo, também de PVC, com 30 cm de comprimento e 1,2 cm de diâmetro interno. Na extremidade inferior do mesmo foram feitos dois furos, preenchidos internamente com um elemento filtrante com baixa porosidade, do mesmo tipo que o utilizado em sistemas para filtragem de água, que serviu de ponte salina. Este eletrodo foi colocado na parte superior da coluna, como demonstrado na Figura 31.

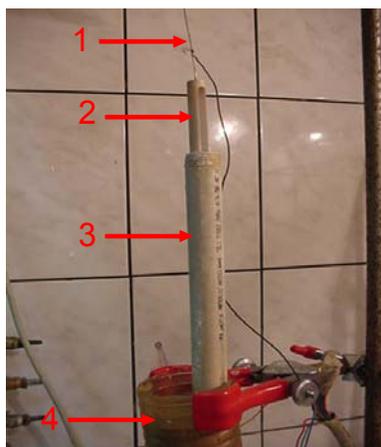
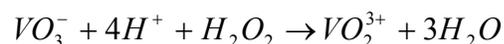


Figura 31 – Detalhes do eletrodo de referência contendo: 1) fio de Ag/AgCl; 2) suporte de PVC; 3) tubo de PVC e 4) coluna

3.9.1 – Determinação de H_2O_2

Como acima citado, para a construção da curva de ruptura, foi determinada a concentração de peróxido residual presente no efluente da coluna, somente para os ensaios sob passagem única.

O método baseia-se em uma reação de oxi-redução entre o íon vanadato, presente na forma de monovanadato de amônio, e o peróxido presente na solução em meio ácido. Na presença deste oxidante, a solução passa a uma coloração vermelha devido à formação do cátion peroxovanádio (V), como mostrada na equação abaixo. Este composto formado foi monitorado por um espectrofotômetro UV/VIS, cuja banda de absorção máxima ocorre em 450 nm.



Uma curva analítica foi utilizada como método de calibração, sendo que os padrões foram preparados adicionando-se diretamente em uma cubeta, com capacidade para 5 mL, 4 mL da solução contendo o H_2O_2 com 0,4 mL da solução contendo o íon vanadato.

Da mesma maneira foram determinadas as concentrações de peróxido para os ensaios na coluna. Nos determinados tempos de amostragem, foram colocados

diretamente na cubeta, 4 mL do efluente da coluna com 0,4 mL da solução contendo o íon vanadato.

3.9.2 – Determinação dos BTEX por cromatografia gasosa

Para determinação dos BTEX em solo (ensaios sob recirculação), foram retirados 0,5 g do material na altura dos sensores, sendo que este material foi colocado em um balão volumétrico com capacidade de 50 mL, completando-se o mesmo com água. Desta solução, foi retirada uma alíquota de 1 mL transferida para um recipiente com capacidade de 40 mL, contendo 20 mL de água e 6,0 g de NaCl, sendo que este frasco foi utilizado para a extração dos voláteis pela técnica de micro extração em fase sólida (SPME).

Para o caso das análises do efluente, uma alíquota de 1,0 mL do mesmo foi colocado diretamente no frasco contendo também 20 mL de água e 6,0 g de NaCl, seguindo a extração como ocorrido com o solo.

A técnica de extração por SPME consiste em promover a adsorção dos voláteis presentes no “headspace” de um recipiente em uma fibra, neste caso, de polidimetilsiloxano (PDMS) com posterior desorção diretamente do injetor de um cromatógrafo. Para isto, o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e gasosa foi de 4 min sob constante agitação. Após, a fibra foi exposta no “headspace” por 2 min, sendo que em seguida a mesma foi inserida no injetor de um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama da marca Shimadzu modelo GC 14B, para a desorção térmica por 1,5 min (Andrade, 2005). As condições cromatográficas, também otimizadas por Andrade (2005) são mostradas da Tabela 9.

TABELA 9 – Condições cromatográficas otimizadas para determinação dos BTEX

Temperatura do detector	275 °C
Temperatura do forno (rampa de aquecimento)	40 °C (2 min) – 4 °C min ⁻¹ até 85 °C (1 min)
Temperatura do injetor	250 °C
Tempo de corrida	15 min
Válvula <i>split</i>	Aberta após 1,5 min
Ar sintético (comburente)	60 mL min ⁻¹
H2 (combustível)	30 mL min ⁻¹
He (arraste)	39 cm s ⁻¹
N2 (<i>make up</i>)	30 mL min ⁻¹
Purga	6 mL min ⁻¹

3.9.3 – Determinação do carbono orgânico total (TOC)

Para análise do TOC, as diluições, tanto para o solo como para a água, foram as mesmas utilizadas para a determinação dos BTEX. No entanto, as análises foram realizadas diretamente por um analisador de carbono orgânico TOC-V_{CPN} (Shimadzu), cujo método se baseia em uma combustão catalítica. Este aparelho determina as frações de carbono total (TC) e carbono inorgânico (IC), sendo que o carbono orgânico é determinado pela diferença entre TC e IC. Para análise do TC, a amostra é inserida dentro de um tubo de combustão onde está contido o catalisador (alumina em esferas, revestidas com platina, aquecido a uma temperatura de 680 °C com uma vazão de ar sintético 99,9995 % (gás de arraste) de 150 mL min⁻¹. O CO₂ então gerado pela queima neste tubo é arrastado para uma célula de medida de infravermelho não dispersivo.

Para análise do IC, a amostra não passa pelo tubo de combustão, simplesmente é adicionada uma quantidade de ácido clorídrico, fazendo com que todo o carbono na forma de carbonatos e/ou bicarbonatos sejam convertidos em CO₂. Em seguida, os gases formados seguem o mesmo caminho após o tubo de combustão, assim como ocorre na análise de TC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Testes iniciais

Analisando os resultados mostrados na Tabela 10, observa-se que os valores de condutância lidos antes e após a chegada da solução salina têm uma variação significativa, o que demonstra que o sistema proposto teve a capacidade de monitorar a percolação de um soluto (NaCl) por um meio poroso.

Outro dado mostrado na tabela 10 diz respeito ao tempo necessário para que a solução atingisse os sensores. Nota-se que o tempo foi maior para o eletrodo 3, visto que o mesmo encontrava-se a uma distância maior da fonte de injeção da solução quando comparado, por exemplo, ao eletrodo 1. No entanto, independente dos diferentes tempos obtidos, os valores de condutância são praticamente iguais para os três eletrodos, quando comparado antes e após a chegada da solução.

TABELA 10 – Resultados obtidos no experimento inicial para verificação da eficiência do sistema proposto para o monitoramento da percolação

Eletrodo	Condutância (mS) antes da adição de NaCl	Condutância (mS) depois da adição de NaCl	Tempo (min) para a solução alcançar os eletrodos
1	0,17	1,34	10
2	0,18	1,29	17
3	0,18	1,32	22

Em vista dos resultados obtidos, o sistema para monitoramento *in-situ* da percolação de uma solução através de um meio poroso pôde ser montado, visto que o sistema previamente concebido no laboratório respondeu conforme esperado.

4.2 – Espécies não reativas

4.2.1 – Experimentos realizados no laboratório

4.2.1.1 – Difusão pela ação da gravidade

A simulação da percolação de uma espécie não reativa por um meio poroso sob ação da gravidade em experimento realizado no laboratório, encontra-se no Anexo 1 (CD) com o título de lab_grav.

Os experimentos realizados utilizando a ação da gravidade para a injeção de uma solução de NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (espécie não reativa) demonstraram que a percolação pelo meio poroso teve uma tendência esperada, sendo que, após 8 min de experimento, os primeiros eletrodos a responderem à presença da solução são aqueles localizados logo abaixo da ponteira de injeção, seguido por aqueles sensores localizados na parte mais profunda do recipiente, sendo que este padrão de percolação ocorre justamente em virtude da ação da gravidade. Os sensores localizados na parte superior do recipiente são os últimos a acusarem a chegada da solução.

Após a solução atingir o fundo do recipiente, o padrão de percolação o qual a solução migra para a superfície somente em função da diferença de pressão existente entre o fundo, já preenchido com água e a superfície do recipiente, é chamado de capilaridade e, de acordo com Domenico e Schwartz (1997), capilaridade é uma combinação de tensão superficial de um líquido com a habilidade do mesmo em “molhar” a superfície do sólido a qual está em contato, ou seja, quando a solução atinge primeiramente a parte mais profunda do recipiente, ocorre um aumento da pressão na parte inferior do mesmo em relação à pressão atmosférica, levando-se em consideração que se trata de um sistema fechado. Este aumento na pressão faz com que, através do processo de capilaridade, a solução tenha capacidade de migrar no sentido superficial do recipiente, em um movimento ascendente, até a total saturação do sistema. Tal processo demonstra que mesmo cessando a injeção da solução após a mesma atingir a parte mais profunda do recipiente, o processo de capilaridade tem a capacidade de promover a percolação no sentido vertical.

Na Figura 32 é demonstrada a tendência de percolação da solução salina pela ação da gravidade em alguns tempos de experimento selecionados. Para a confecção desta figura e das subseqüentes (Figuras 33 a 36), algumas suposições foram feitas. Como descrito nos materiais e métodos, as barras foram colocadas somente em um dos lados do recipiente, e assim sendo, na representação da pluma foi assumido que a percolação é igual quando se leva em consideração todo o sistema, ou seja, em todos os sentidos a partir da ponteira de injeção, excluindo a possibilidade de caminhos preferenciais. Quando o sensor acusa a chegada da solução, no programa desenvolvido para o monitoramento, o mesmo muda de cor (vermelho para verde) e permanece com esta coloração até o fim do experimento, para mostrar justamente como a pluma está se deslocando pelo meio. Cabe ressaltar que o desenho geométrico utilizado para a confecção da figura pode não corresponder à realidade quanto ao formato da pluma.

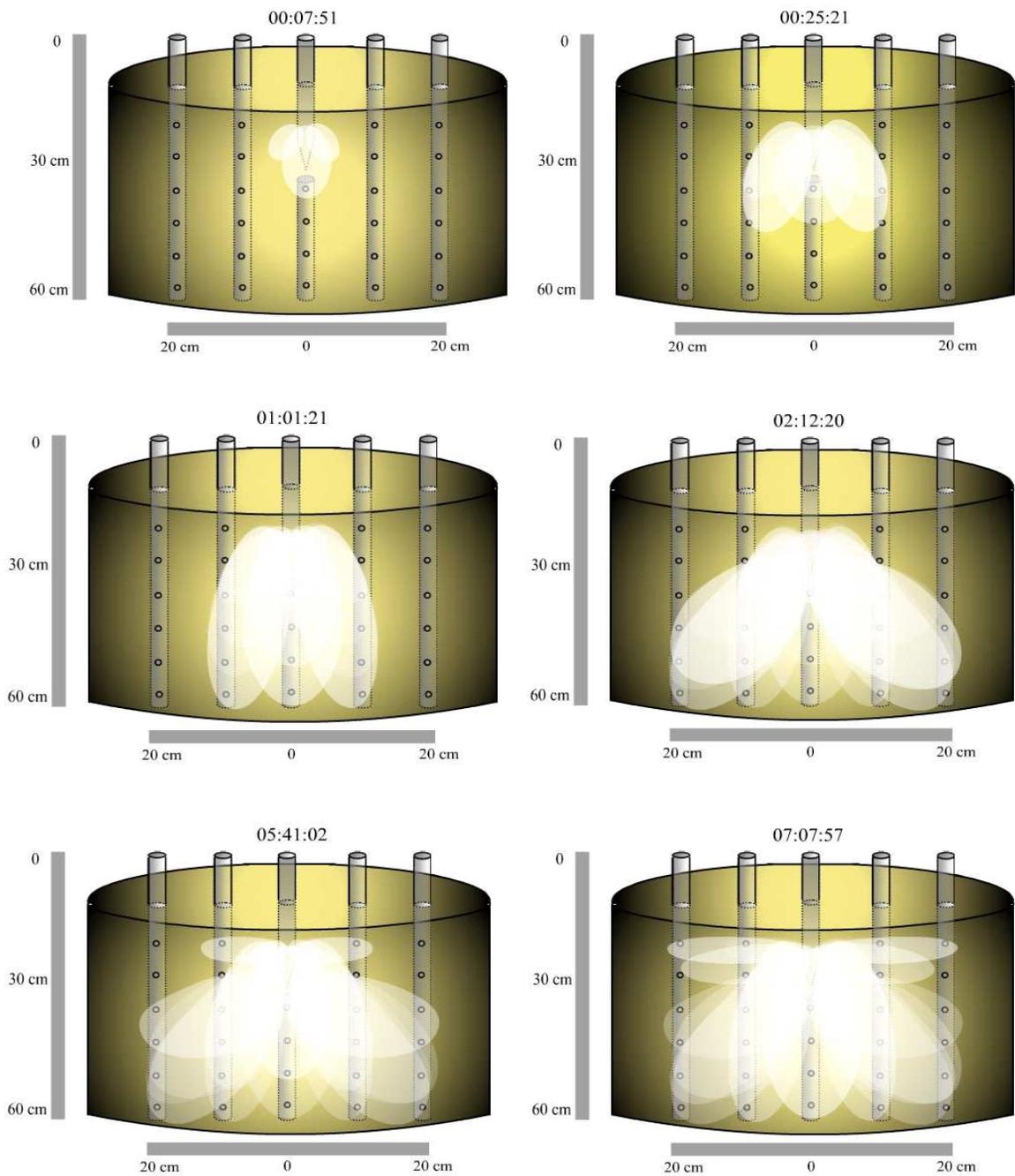


Figura 32 – Variação espaço-temporal em tempo real da pluma de uma espécie não reativa injetada no meio poroso sob a ação da gravidade (5 L h^{-1}).

Pelos dados obtidos, observa-se que o tempo necessário para a total saturação do sistema com a solução de NaCl está em, aproximadamente, 428 min (7 h de experimento), quando todos os eletrodos acusaram a chegada do eletrólito.

Uma tendência que deve ser bem definida é que conforme ocorre a percolação, a solução que está sendo injetada na ponteira “empurra” a solução que já foi injetada no recipiente, ou seja, um sensor localizado na segunda barra (20 cm de distância) acusa a chegada da solução que já passou por um sensor localizado na primeira barra (10 cm de distância). No entanto, para fins gráficos, as figuras e as animações feitas neste trabalho para demonstrar o movimento de percolação, tanto nos experimentos realizados no laboratório quanto os realizados *in-situ*, para cada sensor individualmente a pluma sempre se inicia na ponteira de injeção. Isto foi feito para tentar melhorar o máximo possível a visualização da pluma de percolação.

4.2.1.2 - Difusão utilizando pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm

A simulação da percolação de uma espécie não reativa por um meio poroso sob ação das pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm em experimentos realizados no laboratório, encontra-se no Anexo 1 (CD) com o título de lab_0_5atm e lab_1atm, respectivamente.

Utilizando a pressão como promotor da injeção do eletrólito, os primeiros eletrodos a responderem à presença do eletrólito são aqueles localizados na altura da ponteira de injeção, na lateral do sistema, demonstrando que a pressão atua no sentido de fazer a solução percolar, primeiramente, no sentido radial. Em um segundo momento, os sensores que acusaram a chegada da solução são aqueles localizados na parte mais profunda do recipiente (Figuras 33 e 34).

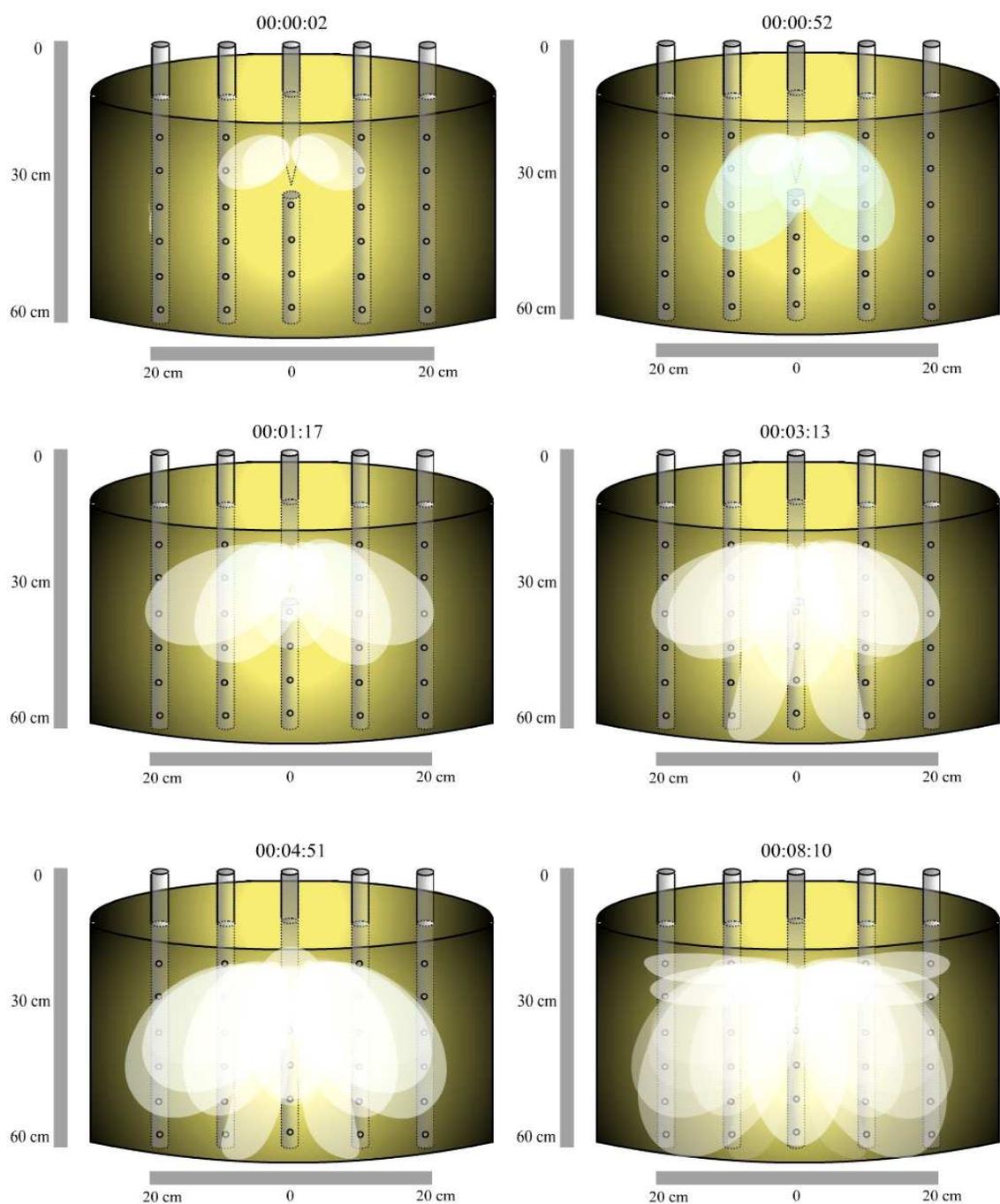


Figura 33 – Variação espaço-temporal em tempo real da pluma de uma espécie não reativa injetada no meio poroso sob a ação de uma pressão manométrica de 0,5 atm (300 L h^{-1})

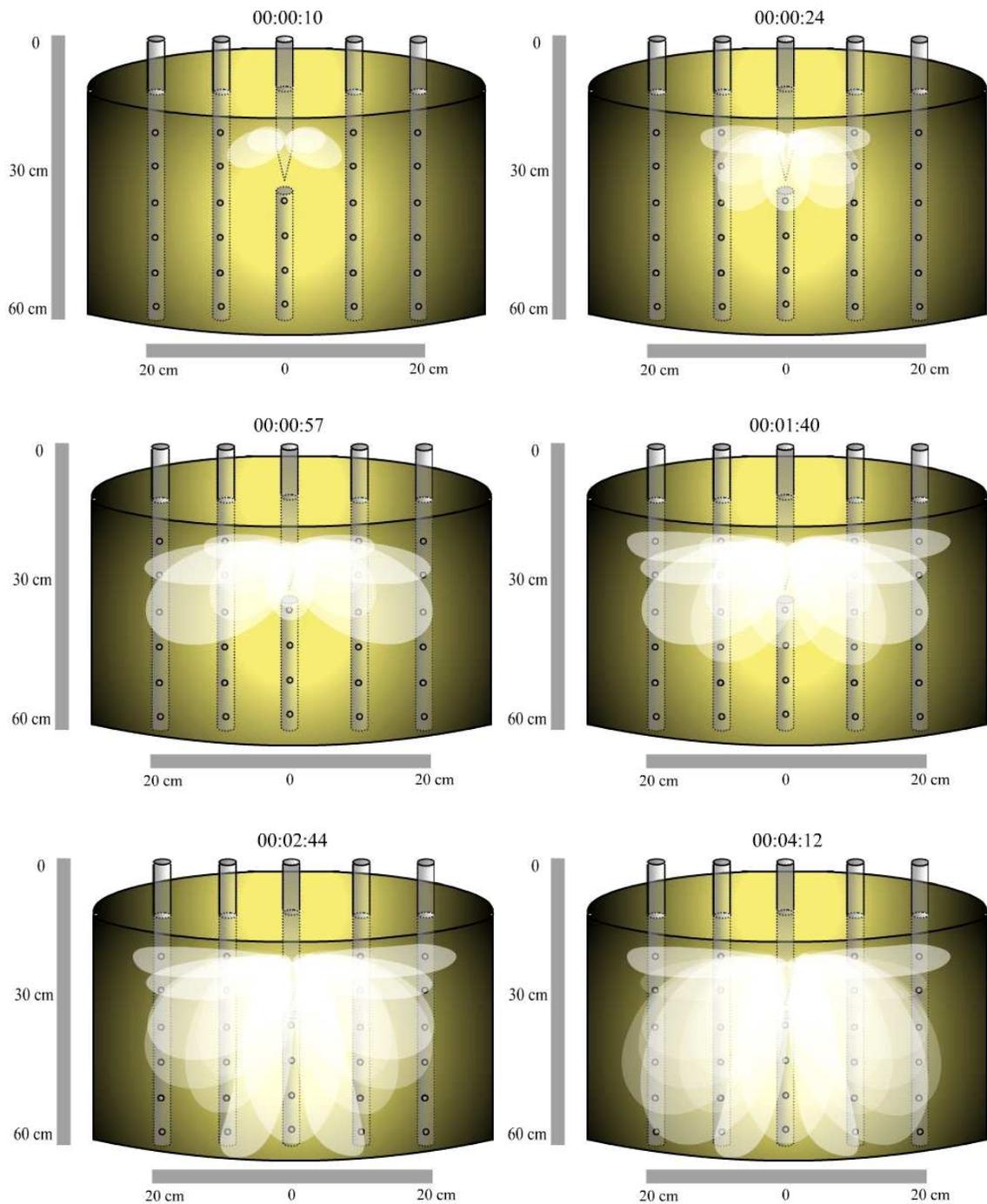


Figura 34 – Variação espaço-temporal em tempo real da pluma de uma espécie não reativa injetada no meio poroso sob a ação de uma pressão manométrica de 1,0 atm (570 L h^{-1})

Analisando-se os dados obtidos, foi demonstrado nesse experimento, assim como esperado, que a difusão pressurizada de uma espécie não reativa pelo meio poroso, segue uma tendência diferente daquela observada sob a ação da gravidade.

Este tipo de percolação demonstra que a difusão radial é o mecanismo inicial dominante quando se utiliza o efeito da pressão para injeção. Cabe ressaltar que mesmo tendo o sentido radial como predominante, também há, concomitantemente, uma atuação da ação da gravidade, ou seja, ao mesmo tempo em que a pressão direciona o fluxo para a lateral, a gravidade também atua no sentido de direcionar a solução no sentido vertical do sistema.

A mesma tendência de percolação foi observada para ambas pressões, sendo que a única diferença está no tempo total para que todos os sensores acusassem a chegada da solução. Para 0,5 atm, o tempo total foi de 8 minutos, enquanto que para 1,0 atm foi de 4 minutos, ambos valores bem abaixo dos 428 minutos ocorridos quando utilizada a ação somente da gravidade. Cabe ressaltar que, embora tenham sido obtidos tempos diferentes, o volume de solução injetada foi a mesma para os três casos, aproximadamente 40 L, volume este obtido de acordo com a porosidade do sistema, ou seja, 27 %.

Embora as tendências observadas nestes experimentos sejam esperadas devido justamente aos diferentes métodos de injeção, ou seja, por gravidade e pelas pressões manométricas, o intuito principal foi a verificação da eficiência da capacidade de resposta dos sensores construídos frente à variação do sinal de condutância devido à injeção de uma solução condutora. Este objetivo foi alcançado, como demonstrado pelos resultados obtidos, sendo que tais resultados serviram de base para a possível aplicação *in-situ* da instrumentação desenvolvida.

Deve-se salientar que o sistema foi testado em um meio com alta permeabilidade (condutividade hidráulica de $3,39 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) e, por este motivo, o tempo total de experimento utilizando as três técnicas de injeção é baixo, quando comparado a sistemas com menor permeabilidade. Em alguns casos, solos contaminados a serem remediados têm uma permeabilidade menor, e nestas situações, a utilização da ação da gravidade para injeção de um oxidante se torna praticamente impossível.

Cabe ressaltar que solos com baixa permeabilidade têm valores de condutividade hidráulica na ordem de 10^{-8} cm s⁻¹, como é o caso para solos argilosos (Fetter, 1988)

4.2.2 – Experimentos realizados *in-situ*

O local escolhido para a realização dos experimentos *in-situ* foi uma área dentro da própria Unicamp, com condutividade hidráulica de $1,07 \cdot 10^{-3}$ cm.s⁻¹, determinada pelo ensaio do rebaixamento, mais precisamente nas dependências da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI).

4.2.2.1 – Difusão utilizando pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm.

A simulação da percolação de uma espécie não reativa por um meio poroso sob ação das pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm em experimentos realizados *in-situ*, encontra-se no Anexo 1 (CD) com o título de insitu_0_5atm e insitu_1atm, respectivamente.

Para os experimentos de difusão *in-situ* para espécies não reativas, a injeção da solução salina (NaCl 0,5 mol L⁻¹) foi realizada sob duas pressões: 0,5 e 1,0 atm, com intuito de verificar se ocorria alguma diferença no que diz respeito ao tempo necessário para que a solução alcance a mesma distância para ambas pressões manométricas, assim como para otimizar a quantidade de solução necessária.

Nas Figuras 35 e 36 são mostrados os resultados obtidos para os experimentos realizados *in-situ*. A primeira observação a ser feita está relacionada com o fato que o sistema demonstrou ser sensível à percolação de uma espécie não reativa por um meio poroso, mesmo levando-se em consideração as propriedades físicas e químicas do solo, como por exemplo, a permeabilidade. Características tais como o teor de umidade, que poderia interferir nos valores de condutância reportados devido à diluição da solução salina, assim como a permeabilidade do meio, que mesmo sendo menos permeável que o solo utilizado em ensaios de laboratório, permitiram o monitoramento da difusão até o alcance dos sensores presentes nas barras.

Para efeito apenas de comparação entre os resultados obtidos pelos estudos de difusão realizados no laboratório e *in-situ*, para elaboração das Figuras 32 a 36 foi

utilizado o mesmo fundo, com as mesmas dimensões do recipiente. Para as Figuras 32 a 34 são mostradas somente cinco barras utilizadas nos experimentos no laboratório, enquanto que as Figuras 35 e 36 mostram nove barras. Cabe ressaltar, como anteriormente citado, que para o caso dos estudos no laboratório, na realidade foram utilizadas três barras (uma abaixo da ponteira e duas no mesmo sentido lateral), e os resultados foram extrapolados para o sistema completo, admitindo-se que a percolação é igual em todo sentido radial em função da homogeneidade do meio poroso, o mesmo acontecendo com os experimentos *in-situ*, onde foram utilizadas 5 barras (uma abaixo da ponteira e quatro em um mesmo sentido lateral).

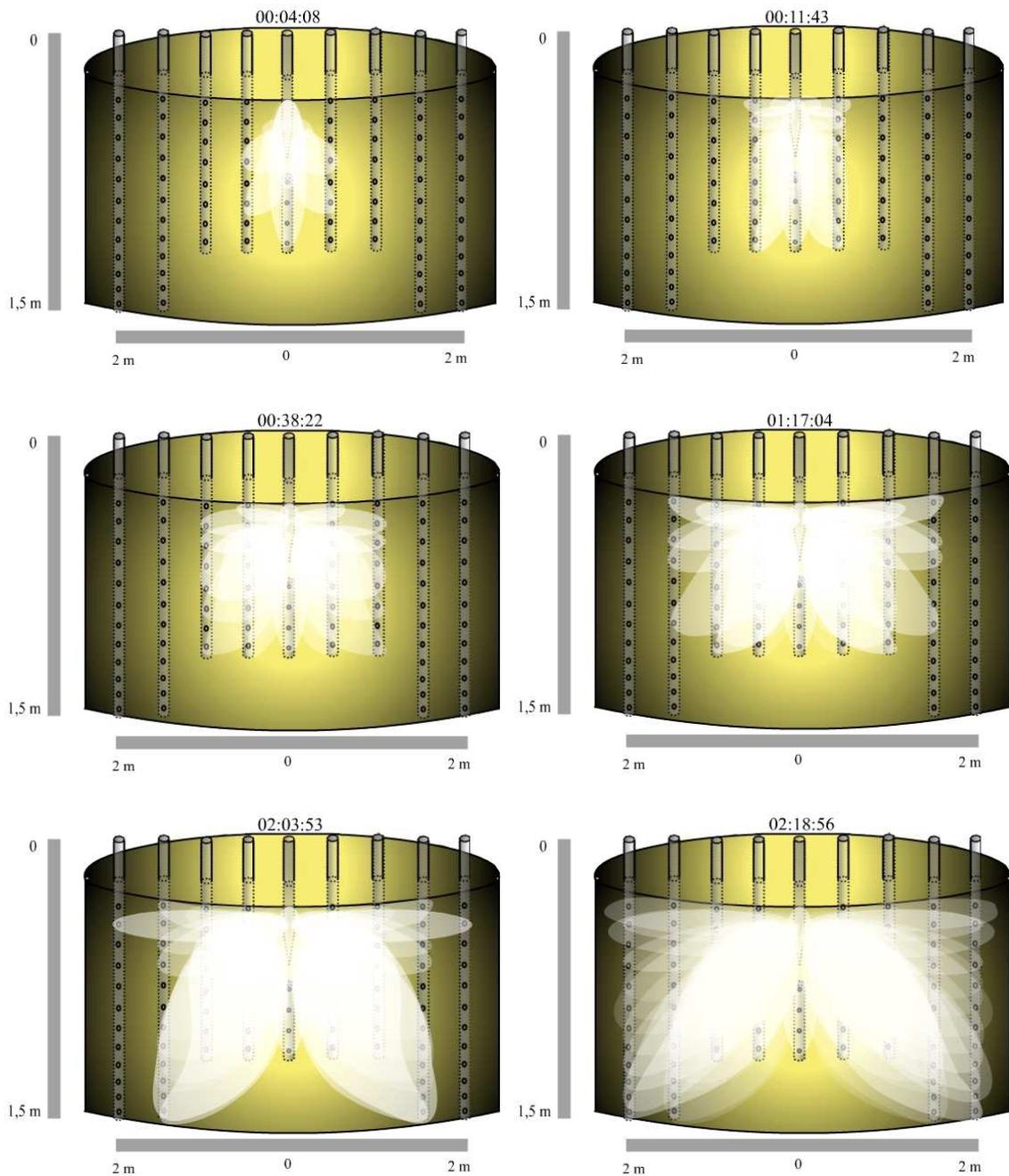


Figura 35 – Variação espaço-temporal *in-situ* em tempo real da pluma de uma espécie não reativa utilizando uma pressão manométrica de 0,5 atm

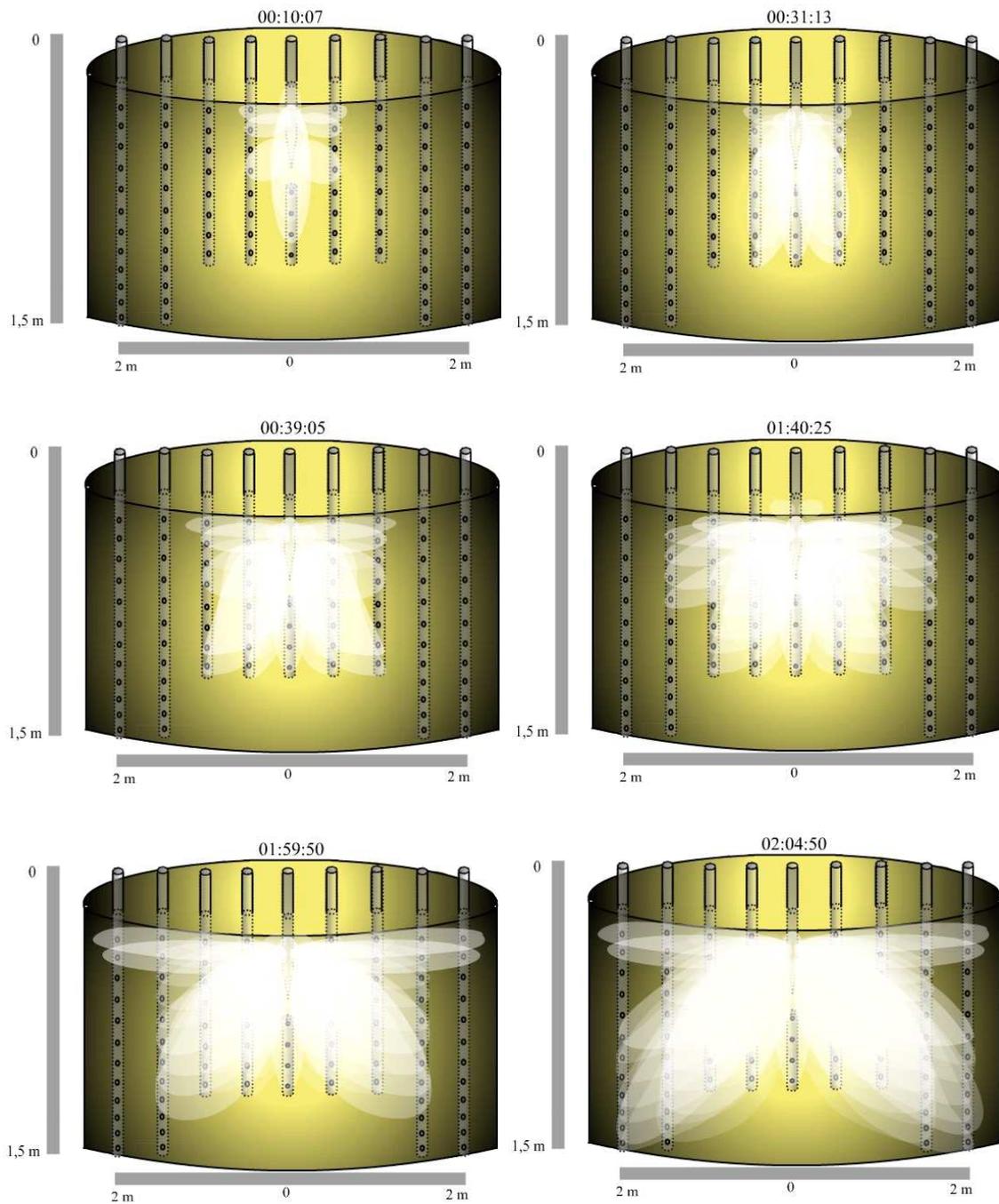


Figura 36 – Variação espaço-temporal *in-situ* em tempo real da pluma de uma espécie não reativa utilizando uma pressão manométrica de 1,0 atm

Pelos dados obtidos, verifica-se que para ambas pressões, o padrão de percolação foi semelhante, ou seja, a difusão radial foi predominante. O tempo de experimento (aproximadamente 130 minutos) e o volume de solução injetada (aproximadamente 1000 L), foram praticamente os mesmos, demonstrando que ao se variar a pressão nesses níveis, não ocorrem mudanças significativas nos resultados obtidos.

Como citado anteriormente, a Lei de Darcy determina que a velocidade de escoamento de um fluido através de um meio poroso está relacionada, além das características físicas do meio, também com o gradiente hidráulico entre dois pontos. Assim sendo, e de acordo com esta Lei, na zona saturada, para que ocorra este movimento da água subterrânea através de um gradiente hidráulico é necessário que haja uma carga hidráulica em cada ponto, cuja determinação é representada pela equação de fluxo da água subterrânea abaixo:

$$h = z + \psi \quad (10)$$

sendo:

h = carga hidráulica em um determinado ponto

z = elevação em referência a um determinado *datum*

ψ = pressão em uma determinada elevação

Este mesmo conceito pode ser aplicado para o movimento da água na zona insaturada, com uma diferença importante, ou seja, nesta região a pressão é menor que a atmosférica. Isto significa dizer, por exemplo, que a água presente na zona insaturada não pode fluir para espaços vazios cuja pressão é igual à atmosférica, pois a água não se move de locais com baixa pressão para altas pressões. Sendo assim, a Lei de Darcy é utilizada, na maioria das vezes, para estudos de fluxos de um determinado fluido pela zona saturada.

Por este motivo, Lorenzo A. Richards em 1931 formulou, a partir de observações obtidas pela Lei de Darcy, uma equação diferencial parcial não-linear que representa o movimento de fluídos pela região insaturada do solo:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\kappa(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1 \right) \right] \quad (11)$$

sendo:

κ = condutividade hidráulica

ψ = pressão em uma determinada elevação

z = elevação em referência a um determinado *datum*

θ = teor de água na zona insaturada

t = tempo

Assim, a equação de Richards é equivalente à equação de fluxo da água subterrânea, demonstrando que havendo uma diferença de pressão entre dois pontos presentes dentro da zona insaturada, a tendência de um soluto é se movimentar na direção do decréscimo da pressão.

A partir destas premissas e observando-se os resultados obtidos, a pressão exercida pela saída da solução na ponteira de injeção é maior que a pressão existente, por exemplo, a 2 m de distância e, assim sendo, a tendência de percolação é fazer com que o soluto se movimente no sentido de menor pressão. Cabe ressaltar que mesmo existindo a influência da gravidade, a injeção sob pressão se sobrepõe a mesma, fazendo com que o movimento radial seja predominante, com uma percolação no sentido horizontal.

Um importante parâmetro da Lei de Darcy é a constante de proporcionalidade (κ), também conhecida como condutividade hidráulica. Esta constante é característica da cada tipo de meio poroso, como já explicado anteriormente. Assim sendo, o fluxo de escoamento de um fluido por um meio, além de estar relacionado com o gradiente hidráulico entre dois pontos, também está relacionado com as características físicas de tal meio, como por exemplo, a porosidade. Comparando-se os resultados obtidos entre as duas pressões de injeção, nota-se que o padrão de percolação é o mesmo e o tempo para que a solução alcance a barra mais longe da ponteira de injeção, praticamente também é o mesmo, ou seja, somente a variação da pressão não causou efeitos diferentes na percolação. Para este caso específico, para que isto aconteça, é necessário que ambos parâmetros variem concomitantemente, tanto o gradiente hidráulico como a condutividade hidráulica.

Devido a este fato ocorrido o qual a variação de pressão não ocasionou variação no padrão de percolação, pressupõe-se que o solo impõe condições onde a sua própria

característica se torna limitante para o processo de percolação como, por exemplo, a porosidade, por meio da natureza da compactação das partículas do solo, ou seja, mesmo aumentando-se a pressão de injeção, a resistência imposta por este padrão de compactação limita a velocidade de percolação do soluto. Isto implica dizer, então, que para este caso específico, na equação de Richard a pressão em um determinado ponto (ψ) torna-se constante. Como foram testadas somente duas pressões, pressupõe-se que para um possível caso de remediação deste local utilizando POA, o melhor seria a utilização de 0,5 atm, o que poderia reduzir os custos para a injeção do oxidante.

4.3 – Espécies reativas

4.3.1 – Testes iniciais com o eletrodo de referência construído para medida do potencial redox.

Para testar o eletrodo de referência construído para medida de potencial em solos, o mesmo foi submerso, separadamente com os eletrodos indicadores de platina e depois aço, como descrito anteriormente, em várias soluções de H_2O_2 com concentrações diferentes, a saber: 3,0; 1,5; 0,3; 0,15; 0,03 e 0,003 mol L^{-1} , o que correspondem as seguintes porcentagens de H_2O_2 : 10, 5, 1, 0,5, 0,1 e 0,01 %.

Analisando os resultados mostrados nas Figuras 37 A, B, C, D e E, observa-se um aumento nos valores de potencial quando há um aumento na concentração de H_2O_2 . Ressalta-se aqui que esta tendência também é observada quando utilizado o eletrodo de referência construído frente aos eletrodos indicadores de platina e de aço (Figuras 37 A e B), ou seja, a variação do sinal de potencial quando utilizado o eletrodo construído, está de acordo com o esperado frente às variações da concentração de uma mesma espécie.

Para o caso do eletrodo de referência construído, quando é efetuada a medida de potencial das soluções de peróxido de hidrogênio, as duas semi-reações envolvidas são as seguintes:



De acordo com a equação de Nernst, para cada elétron envolvido na reação de oxidação-redução, um aumento por um fator de 10 no valor da concentração do analito ocasiona um aumento de 59,16 mV no valor do potencial medido. Para o presente caso, como são dois elétrons envolvidos, a variação do potencial em função do aumento na concentração deveria ser de 29,58 mV. No entanto, pelos resultados obtidos, variando-se a concentração de H_2O_2 de 0,3 para 3 mol L^{-1} a variação do potencial foi de 75 mV, ou seja, o eletrodo de referência construído segue um padrão não-Nernstiano. Deve-se salientar que este padrão pode estar refletindo a heterogeneidade do meio o qual está sendo feita a medida do potencial, assim como devido à composição do aço utilizado como eletrodo indicador, visto que qualquer par redox presente na solução pode acarretar em variações no sinal do potencial.

No entanto, o enfoque quando da construção do eletrodo de referência robusto, além da capacidade de resposta do mesmo com o indicador de aço (parafusos), é a sua capacidade em detectar diferentes valores de potencial redox (ΔE) para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, mesmo que a resposta não fosse Nernstiana.

Esta capacidade é evidenciada quando comparadas às variações obtidas para todos os pares de eletrodos testados, inclusive aquele construído, levando em consideração os valores de potencial obtidos para as concentrações de H_2O_2 entre 3,0 e 0,15 mol L^{-1} (10 e 0,5 %, respectivamente). Nesta faixa é evidenciada a capacidade de resposta do eletrodo construído com aço ou platina, frente à variação da concentração do oxidante.

Em sistemas reais de remediação utilizando o H_2O_2 como oxidante, a maioria dos casos utiliza uma concentração inicial de 2,5 %, cujos valores finais, após a oxidação, chega abaixo de 0,5 %, ou seja, o eletrodo de referência construído, juntamente com os indicadores de aço ou platina, teriam a capacidade de detectar esta variação (Jardim e Teixeira, 2007).

Após análise destes resultados, pode-se inferir a capacidade do sistema construído para acompanhar uma possível oxidação *in-situ* de um composto orgânico monoaromático utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, mediante o monitoramento da variação dos valores de potencial.

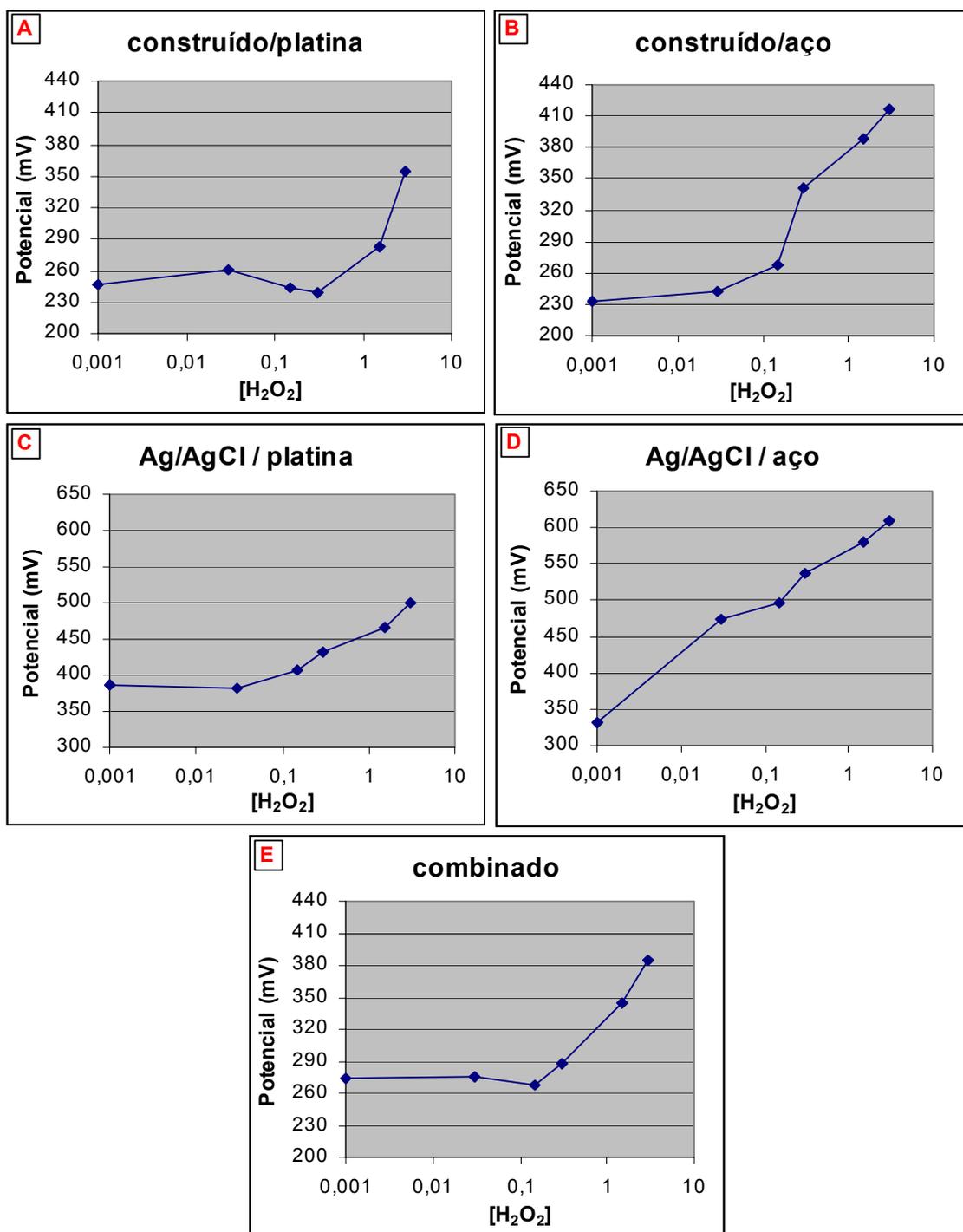


Figura 37 - Variação dos valores de potencial redox em função da concentração (mol L⁻¹) de peróxido (escala logarítmica) para diversos tipos de combinações usando eletrodos indicadores construídos em aço e platina frente ao eletrodo de referência comercial e construído no laboratório

4.3.2 – Experimentos realizados no laboratório

4.3.2.1 - Injeção utilizando uma pressão de 0,5 atm.

De acordo com os resultados obtidos mostrados na Figura 38, nota-se que após aproximadamente 500 s, quando a solução de peróxido de hidrogênio foi injetada, houve uma variação na resposta dos sensores, indicando a presença de uma solução oxidante, ou seja, houve uma variação nos valores do potencial.

Analisando os resultados obtidos para percolação de uma espécie não reativa sob 0,5 atm de pressão manométrica (item 4.2.1.2), o tempo total para que o sistema todo acusasse a presença da solução foi de, aproximadamente, 480 s. Fazendo uma extrapolação para este experimento, a variação do potencial em função da chegada da espécie reativa aos eletrodos indicadores (parafusos de aço) é simultânea, devido justamente ao pouco tempo para a total saturação do sistema. Em seguida, nota-se que esses valores aumentam, indicando que há um constante suprimento da espécie reativa no sistema. Porém, quando é suprimida esta injeção, em aproximadamente 2900 s, os valores de potencial tendem a diminuir, provavelmente devido ao consumo do peróxido de hidrogênio, passando o sistema a um potencial de oxidação menor. Ou seja, o sistema é capaz de responder adequadamente à alimentação do oxidante no meio poroso.

Os resultados demonstram também que os valores finais de potencial ficam abaixo dos valores iniciais, levando a pressupor que, além de ocorrer um consumo de todo o peróxido, o sistema não volta ao seu estado inicial, no entanto, deve-se salientar que uma finalidade importante quando da construção dos eletrodos (referência e o indicador) é a robustez para aplicação *in-situ* e, por este motivo, eles podem não responder exatamente como o esperado quando se utiliza um eletrodo comercial. A função principal é detectar a variação do potencial no sistema em função da presença de uma espécie oxidante, mesmo que ele não siga exatamente um padrão de um eletrodo comercial, e esta função o construído foi capaz.

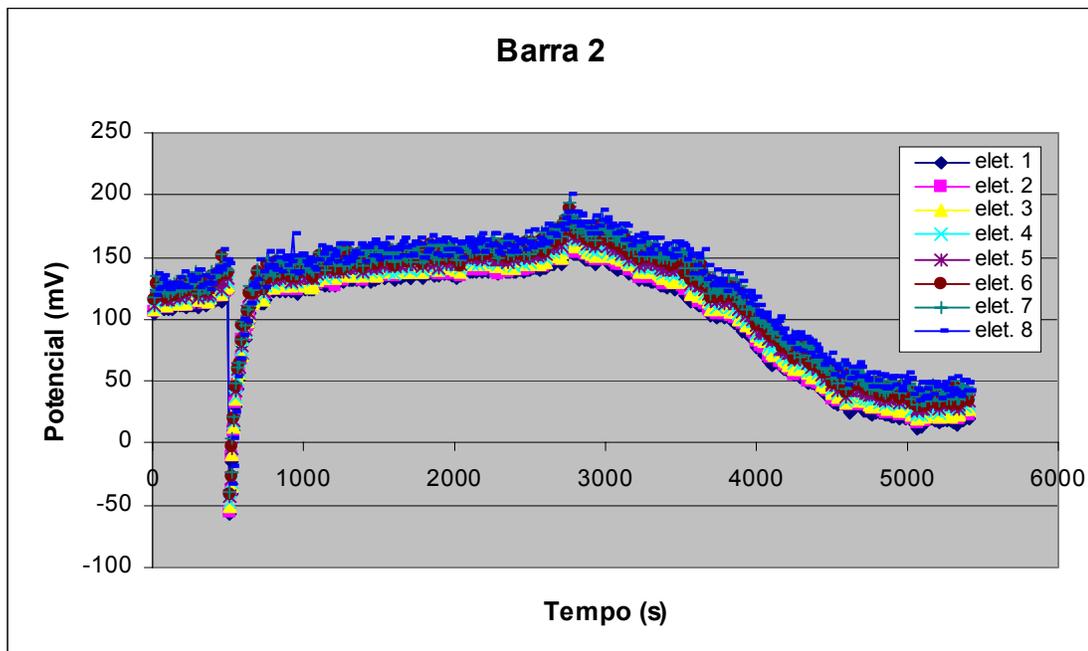
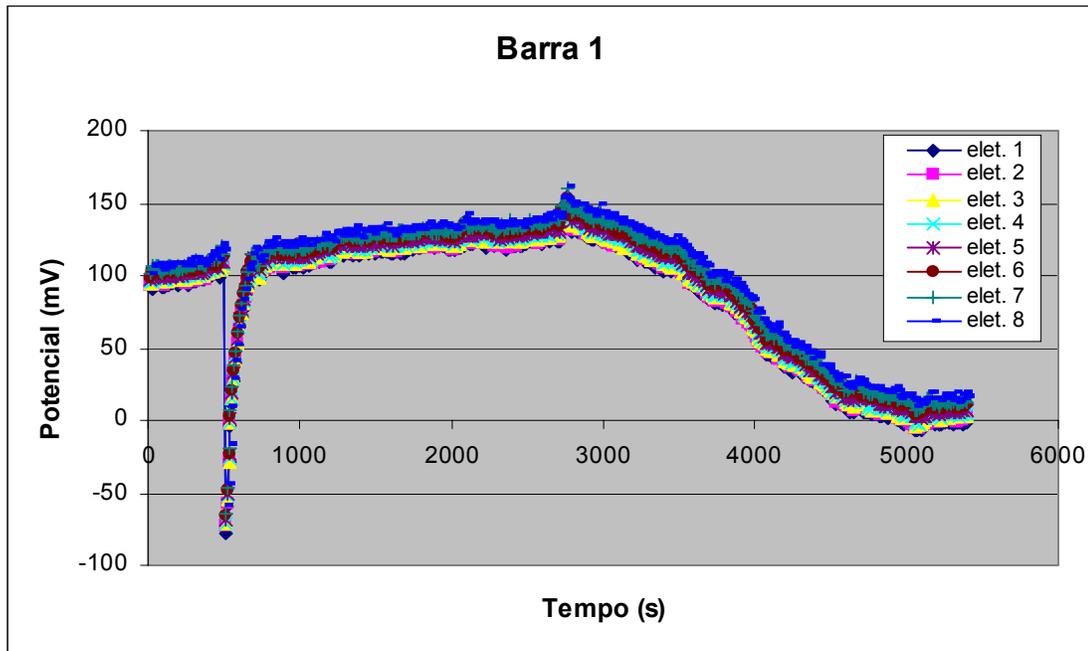


Figura 38 – Resultados das medidas de potencial redox em tempo real realizadas em experimento no laboratório para duas barras distintas (1 e 2) contendo cada uma 8 sensores.

4.3.2.2 - Verificação das respostas individuais dos eletrodos indicadores de aço frente à adição do oxidante

Na Figura 39 são mostrados os resultados de potencial obtidos para os eletrodos indicadores de aço frente ao eletrodo de referência de Ag/AgCl construído, para as respectivas barras. Nota-se que há uma diferença entre os valores obtidos, levando-se em consideração cada sensor individualmente em uma mesma barra e em barras distintas. No entanto, a tendência observada antes e após a adição do peróxido de hidrogênio é a mesma para todos os eletrodos.

Em função dos diferentes resultados obtidos para cada sensor antes e após a presença do oxidante, foi realizada uma normalização com o objetivo de abstrair as diferenças relativas as características de cada sensor, tais como as possíveis diferentes composições do aço de cada parafuso e a distância de cada sensor para com o eletrodo de referência.

Esta normalização foi realizada levando em consideração o valor da maior média dos resultados obtidos antes e após a presença do peróxido, para um determinado sensor. Por exemplo, para a barra 1 (Figura 39), antes do oxidante ser adicionado, o sensor 3 teve o maior valor médio de potencial (270 mV) e, assim sendo, foi realizada a normalização dos outros sensores em função deste. Após a adição do oxidante, o sensor 8 teve o maior valor médio (394), procedendo então, a normalização em função deste.

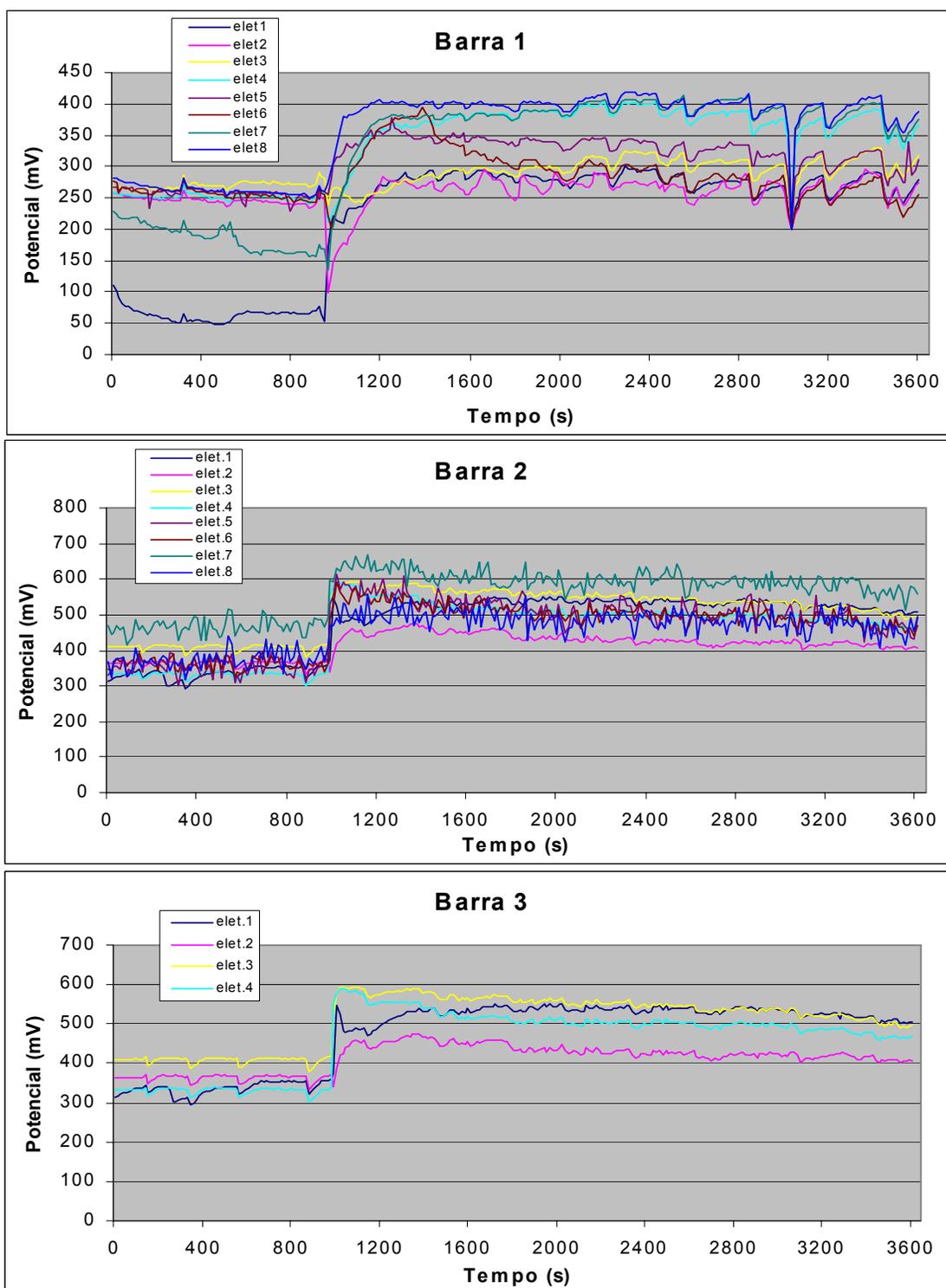


Figura 39 – Variação dos valores de potencial para os sensores individualmente em três barras distintas (1, 2 e 3) frente à mesma solução de H_2O_2 2 % (v/v)

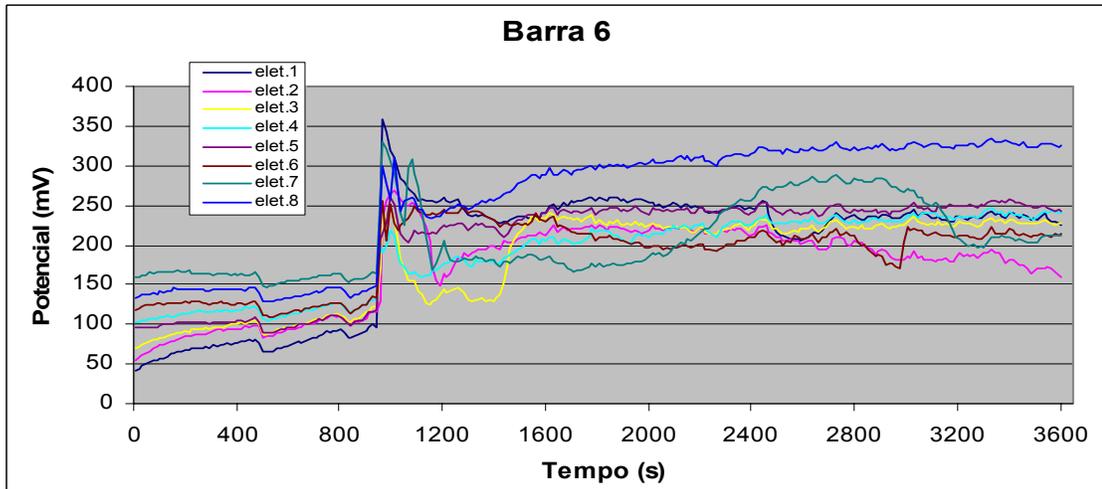
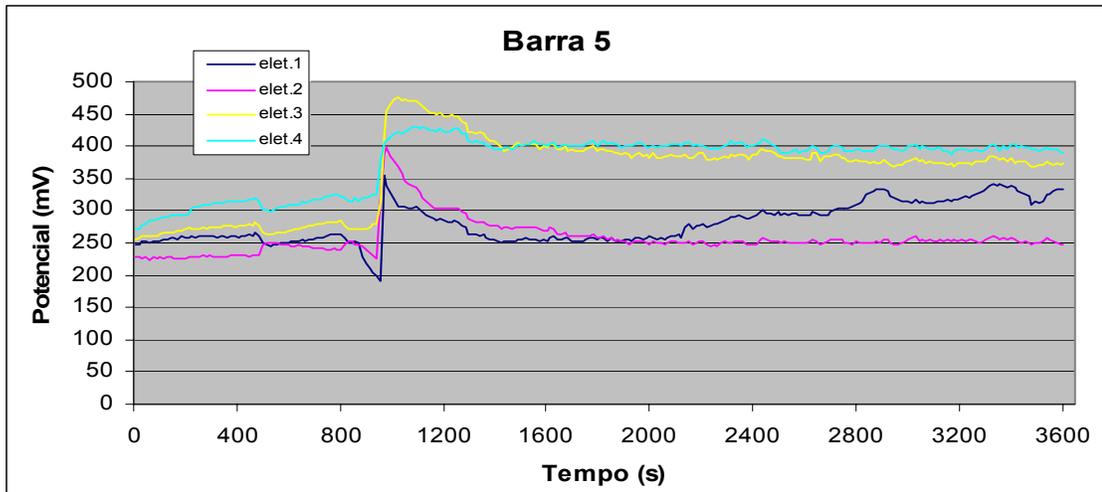
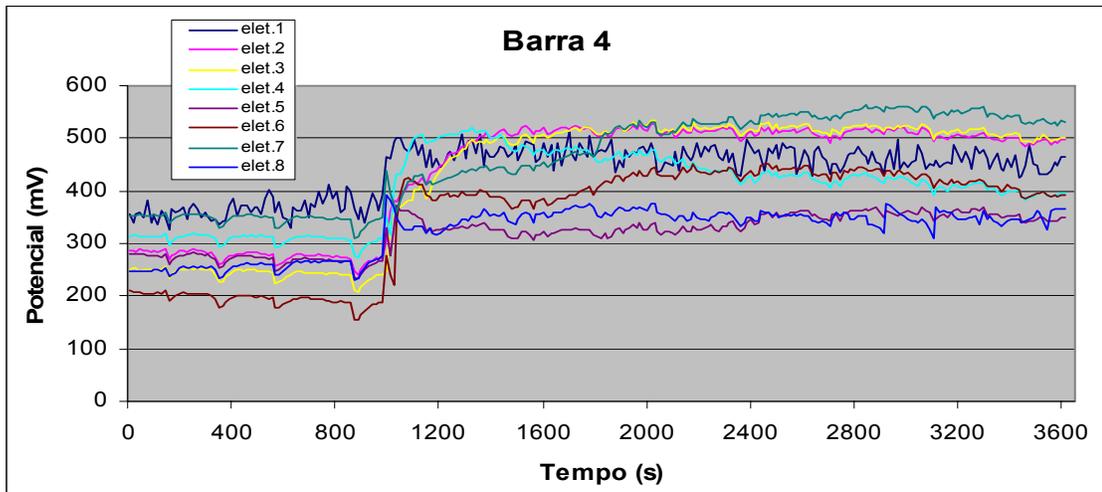


Figura 40 – Variação dos valores de potencial para os sensores individualmente em três barras distintas (4, 5 e 6) frente à mesma solução de H_2O_2 2 % (v/v)

Sendo assim, após esta normalização, pode-se inferir que os diferentes valores de potencial obtidos pelos eletrodos indicadores nos experimentos *in-situ*, são oriundos somente da variação do potencial devido à presença de uma espécie reativa.

4.3.3 – Experimentos realizados *in-situ*

4.3.3.1 - Difusão utilizando pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm

Na Figura 41 são mostrados os resultados obtidos para este experimento, e assim como ocorrido no experimento em laboratório, o sistema apresenta um lapso de tempo na resposta e começa a responder somente após 1000 s da injeção da solução de peróxido de hidrogênio, quando os valores de potencial medidos sofrem variações frente ao valor inicial, ou seja, na ausência do oxidante. Esta demora na resposta é referente ao tempo necessário para que o oxidante percole pelo meio poroso desde o local onde o mesmo está sendo injetado até alcançar os sensores presentes na barra. Nota-se que a resposta dos sensores é quase que simultânea, seguindo o mesmo padrão obtido nos experimentos realizados no laboratório.

Para demonstrar a sensibilidade dos sensores frente à aplicação da espécie reativa, entre 3800 e 4800 s foi suprimida a injeção, o que ocasionou uma ligeira diminuição dos valores de potencial em virtude da diminuição da quantidade e possível consumo de peróxido de hidrogênio presente no meio, assim como ocorrido nos experimentos de laboratório. Após este intervalo, a injeção foi retomada, e o sistema responde adequadamente com um aumento nos valores de potencial redox.

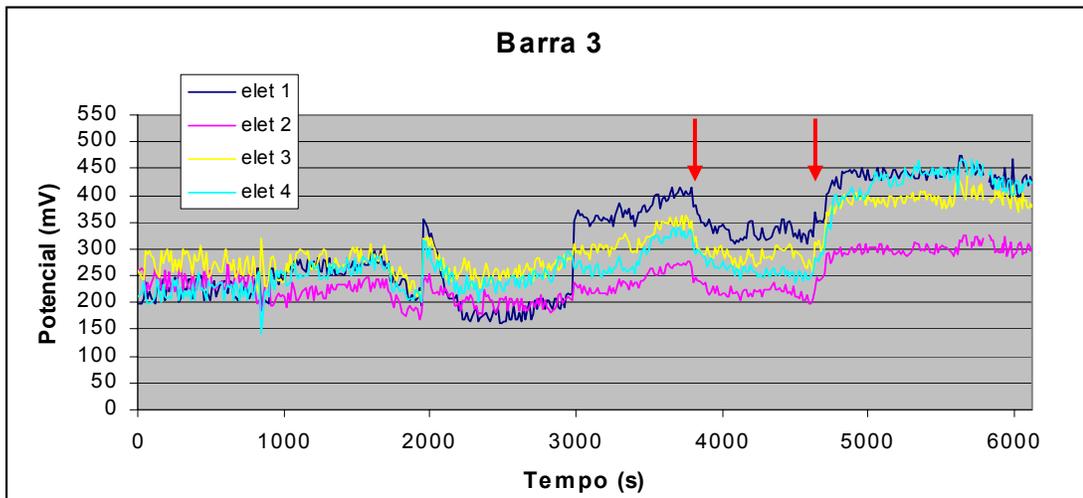
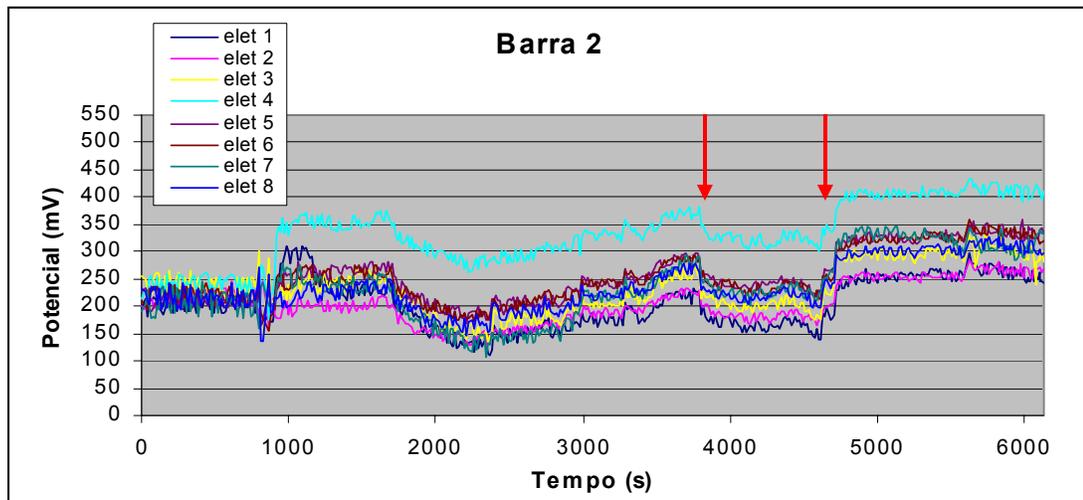
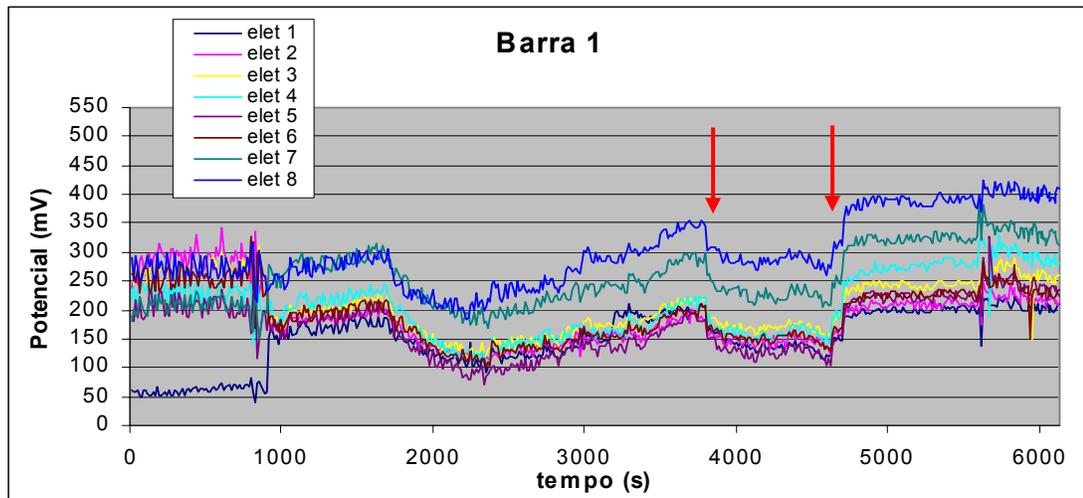


Figura 41 – Monitoramento *in-situ* da variação espaço-temporal da pluma de uma espécie reativa para as barras 1, 2 e 3. As setas indicam a supressão e o re-início da injeção do oxidante

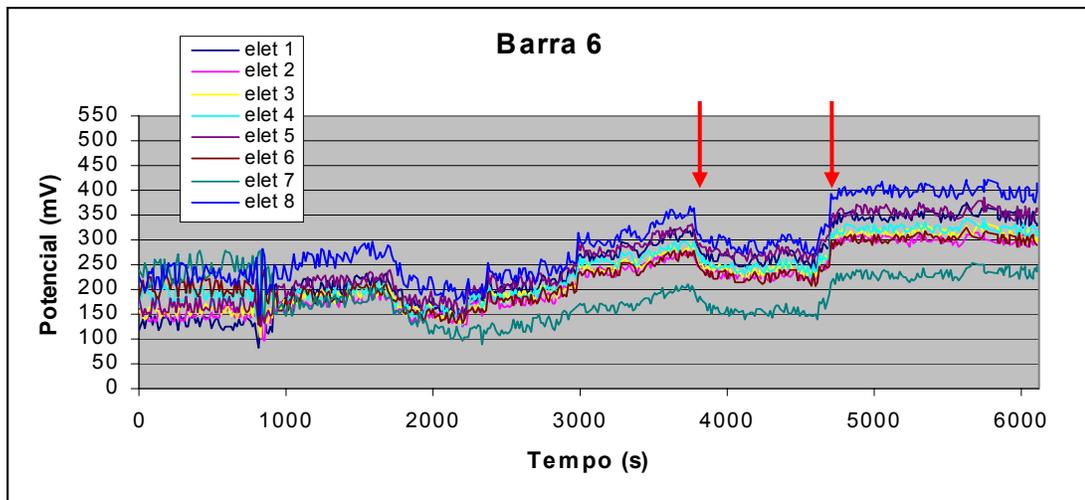
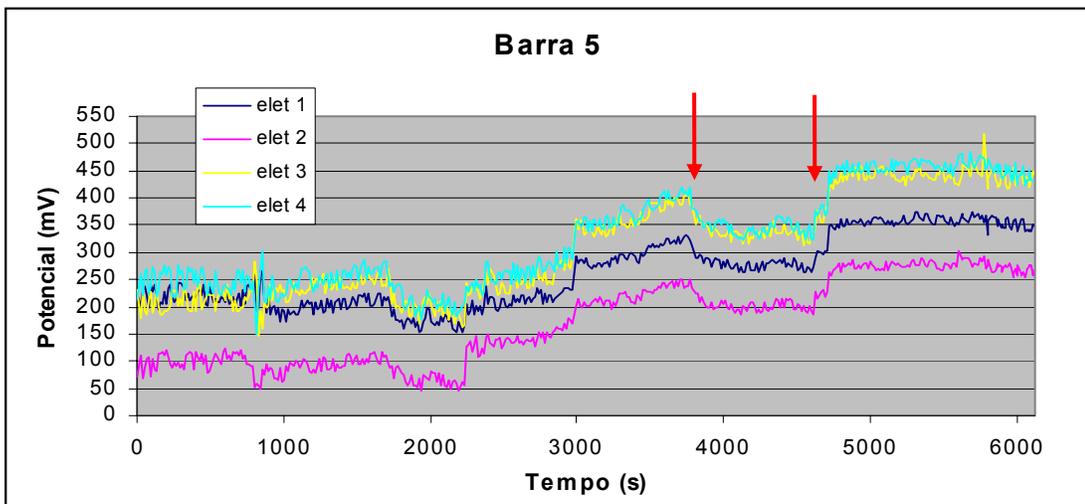
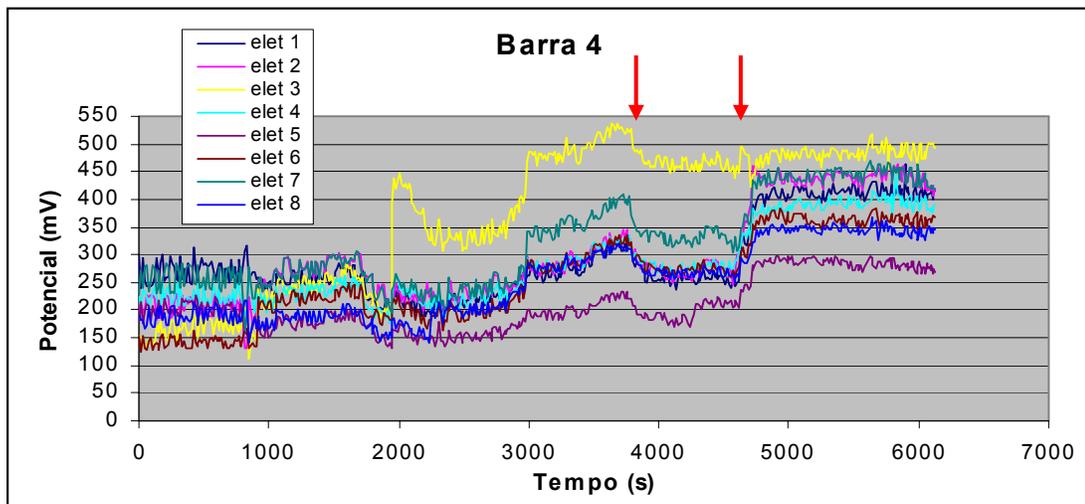


Figura 42 – Monitoramento *in-situ* da variação espaço-temporal da pluma de uma espécie reativa para as barras 3, 4 e 5. As setas indicam a supressão e o re-início da injeção do oxidante

Os dados obtidos pelos experimentos *in-situ* demonstraram a eficiência do sistema construído para o monitoramento da percolação, tanto de uma espécie não reativa com uma reativa.

Para demonstrar a eficiência frente a um sistema real de remediação de solos e águas subterrâneas, foram realizados ensaios em coluna contendo um meio poroso (areia) contaminado com gasolina, com monitoramento da variação do potencial em função da oxidação deste contaminante.

4.4 – Ensaios realizados em coluna

4.4.1 – Caracterização da coluna

Inicialmente, foram realizados alguns ensaios com o intuito de realizar uma caracterização da coluna preenchida inicialmente somente com areia e, em seguida, com areia contaminada com gasolina, cujos resultados foram utilizados como base para a realização dos experimentos posteriores, tanto no que se refere à percolação do oxidante, como também da oxidação dos compostos orgânicos monoaromáticos (BTEX) oriundos da gasolina adicionada na areia presente na coluna.

Na Tabela 11 são mostrados os resultados da caracterização da coluna contendo somente areia como também areia contaminada com gasolina.

TABELA 11 – Caracterização da coluna sob duas condições: somente areia e areia contaminada com gasolina

Parâmetros	Resultados	
	Areia	Areia contaminada com gasolina
Massa utilizada (g)	1220	1130
Volume de poro (mL g ⁻¹)	0,20	0,19
Tempo residência (s)	150	120
Volume recirculação (mL)	260	220
Volume de gasolina adicionada (mL)	—	70

O volume de poro está relacionado com o volume de amostra, aqui neste caso a água, necessária para o total preenchimento dos espaços vazios em uma determinada quantidade de solo, aqui neste caso a areia previamente seca em estufa. O tempo de residência foi o tempo necessário para que a solução, ou seja, a água, percolasse a coluna inteira, sendo que a mesma é adicionada na parte superior da coluna (fluxo descendente). Para a realização dos experimentos sob recirculação, a quantidade de solução utilizada foi o volume de recirculação, ou seja, o volume de água necessária para que os espaços vazios do meio poroso (volume de poro) fossem preenchidos.

O volume de gasolina utilizado para a contaminação foi obtido após a adição de volumes variados, e o escolhido foi justamente aquele em que se obteve uma contaminação de toda a massa de areia sem que houvesse um excesso de gasolina. Cabe ressaltar que a contaminação da areia foi realizada em um recipiente diferente da coluna, adicionando-se a mesma juntamente com a gasolina, com posterior homogeneização utilizando um bastão de vidro.

Estes dados serviram, como dito anteriormente, para otimizar as condições para a realização dos experimentos posteriores, como por exemplo, a quantidade de oxidante a ser adicionada para a total saturação do sistema, quando utilizado o ensaio sob recirculação. No caso dos experimentos com passagem única da solução, o tempo de residência foi importante, por exemplo, para poder inferir a respeito do tempo que o oxidante permanece em contato com o contaminante.

4.4.2 – Verificação das respostas dos sensores

Assim como ocorrido com os experimentos de percolação para espécies reativas, foi realizado um ensaio para verificar possíveis diferenças nos sinais obtidos de potencial para cada sensor individualmente quando adicionado à coluna contendo somente areia, previamente seca, o Fentox[®] na proporção de 1000:10 ppm (H₂O₂:Fe²⁺). Na Figura 43 são mostrados os resultados obtidos. O Fentox[®] também utiliza peróxido de hidrogênio como oxidante e ferro como catalisador, no entanto, a este reagente são adicionados alguns agentes estabilizantes com o intuito de diminuir alguns tipos de problemas, como por exemplo, a autodegradação de peróxido, ocasionando assim um aumento na eficiência do processo oxidativo.

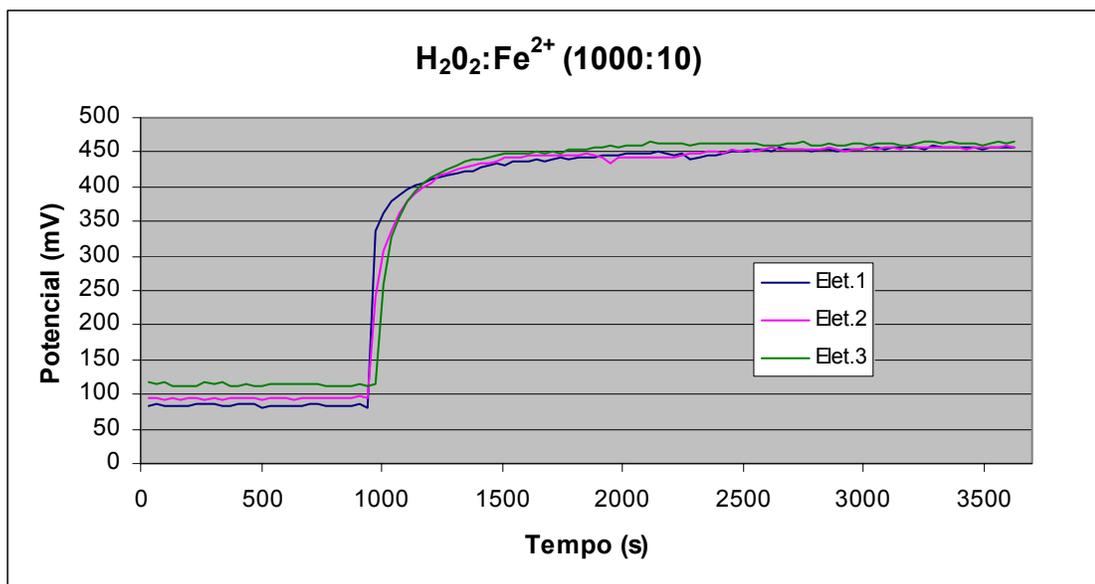


Figura 43 – Resposta dos sensores quando adicionado o Fentox

Os resultados demonstraram que após a adição do reagente (940 s), os eletrodos respondem ao oxidante de modo bastante uniforme, dispensando assim a necessidade de se normalizar o sinal obtido. Além desta observação, nota-se, também, a sensibilidade dos sensores quando da adição do reagente, ou seja, o sistema responde imediatamente após a injeção do oxidante. Ressalta-se que o intuito principal deste experimento é o de mimetizar uma situação real de contaminação de solo por um derivado de petróleo e, conseqüentemente, a remediação utilizando os processos oxidativos avançados.

4.4.3 – Resposta dos sensores frente à adição de água e gasolina

Para verificar o comportamento dos sensores em função do tempo de experimento, foram realizados dois experimentos distintos. No primeiro foi adicionada água na coluna contendo solo, até total saturação do sistema, e no segundo foi adicionada gasolina, também no sistema contendo somente solo.

Para estes ensaios não houve passagem ou recirculação dos solutos, somente adição até saturação do meio poroso. O monitoramento foi realizado, para ambos casos, durante 1800 s.

Nas Figuras 44 e 45 são mostrados os resultados obtidos para este ensaio.

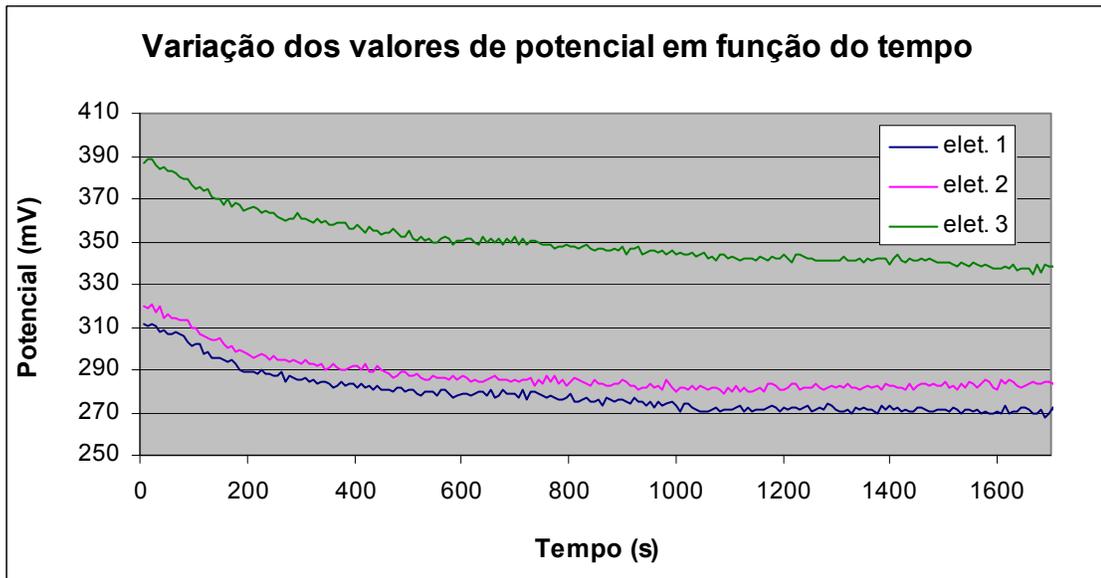


Figura 44 – Adição de água na coluna contendo areia

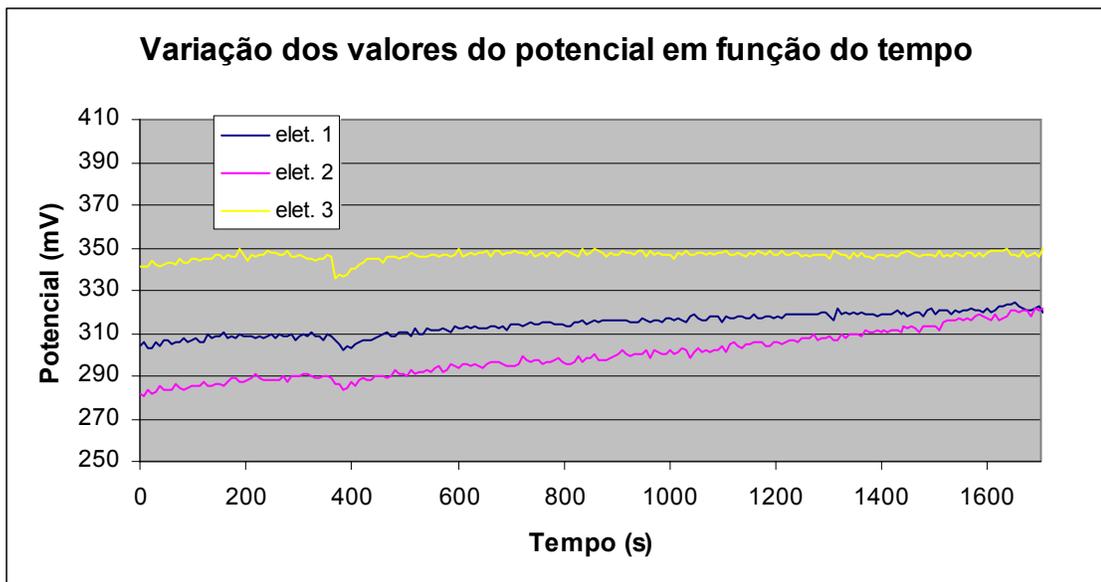


Figura 45 – Adição de gasolina na coluna contendo areia

Analisando-se os resultados obtidos, observa-se que para o caso da adição da água, o potencial tem uma tendência a diminuir enquanto que para o caso da adição da gasolina, o sinal obtido para todos os eletrodos basicamente permanece constante.

Nota-se, também, que a variação obtida, principalmente para o caso da adição da água, não é significativa para poder inferir algum tipo de reação redox que esteja ocorrendo no sistema. Sendo assim, pode-se afirmar que tais tendências podem ser decorrentes de variações normais ocorridas durante o experimento, como por exemplo, a variação da tensão da rede elétrica.

Tais resultados serviram para demonstrar que as variações do sinal de potencial obtidas nos outros ensaios realizados utilizando o Fentox[®], são relativos somente a reação de oxidação que está ocorrendo ocasionada por este reagente. Outros tipos de reações, como por exemplo, a volatilização dos compostos orgânicos monoaromáticos (BTEX) presentes na gasolina, não ocasionaram variações significativas no potencial dentro do intervalo de tempo estudado.

4.4.4 – Ensaios realizados sob recirculação

Os experimentos realizados a partir desta etapa se referem à adição de água ou do Fentox[®] na coluna contendo areia contaminada com gasolina sob recirculação. Na Figura 46 são mostrados os valores de potencial em função do tempo do experimento para os três sensores, quando adicionada água e na Figura 47 são mostrados os resultados quando adicionado o Fentox[®]. Para este último caso, a relação utilizada entre $H_2O_2:Fe^{2+}$ foi de 100:1 ($mg L^{-1}$).

Para ambos os casos, o tempo total de experimento foi de aproximadamente 14000 s, sendo que a cada intervalo de 30 s, o programa utilizado para o monitoramento fazia uma varredura dos valores de potencial, armazenando os dados para posteriormente serem lançados em um gráfico.

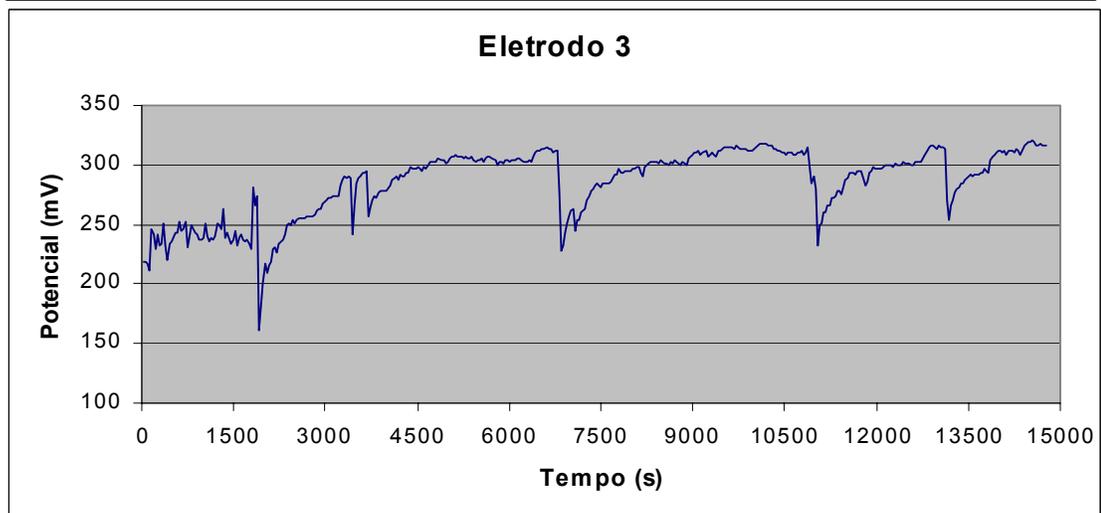
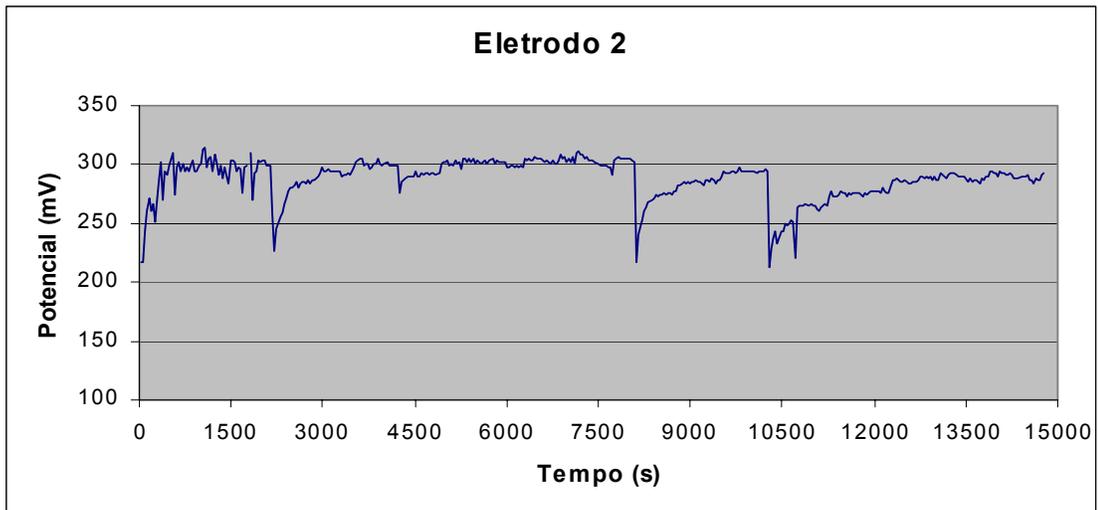
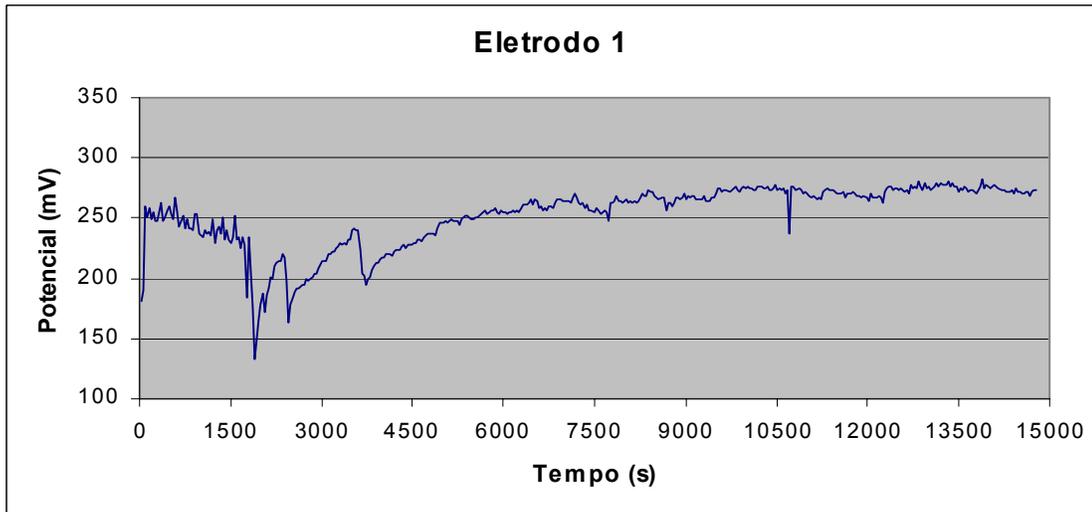


Figura 46 – Variação do potencial em função do tempo de experimento referente à adição de água na coluna contendo areia contaminada

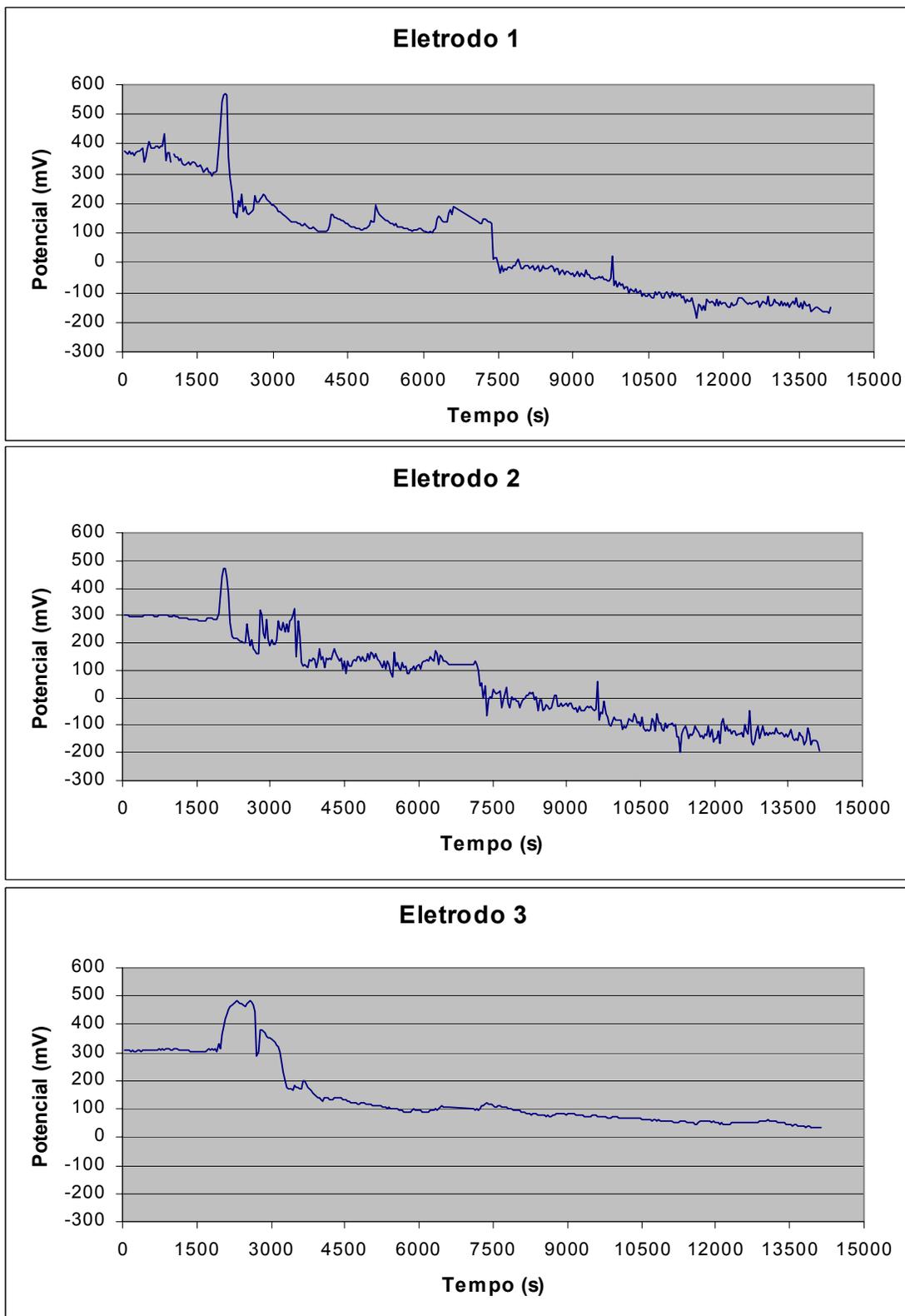


Figura 47 - Variação do potencial em função do tempo de experimento referente à adição do Fentox[®] na coluna contendo areia contaminada

Para ambos os casos a adição das soluções foram feitas em aproximadamente 1900 s. Com relação à água, após a adição da mesma, houve somente uma variação no sinal de potencial, no entanto, a tendência é retornar aos valores iniciais, visto que não está ocorrendo algum tipo de oxidação.

Quando há adição do Fentox[®], o sistema responde aumentando o valor de potencial, acusando a presença do oxidante, e conforme o tempo de reação vai passando, a tendência do potencial é diminuir seu valor, visto que está ocorrendo a reação de oxidação dos compostos orgânicos presentes no meio e consumo de peróxido de hidrogênio.

As Figuras 48 e 49 mostram as variações dos valores de potencial frente à oxidação e, conseqüente degradação dos compostos orgânicos monoaromáticos (BTEX), assim como para a concentração de carbono orgânico total (TOC), nas amostras de solo retiradas para análise.

Esta variação obtida para o caso da adição do Fentox, reflete a recirculação do sistema, ou seja, conforme o oxidante percola pela coluna, ocorre a oxidação dos compostos orgânicos presentes, fazendo com que diminua a concentração de peróxido na solução que retorna a coluna. Sendo assim, a tendência do potencial é diminuir conforme diminui a disponibilidade de oxidante.

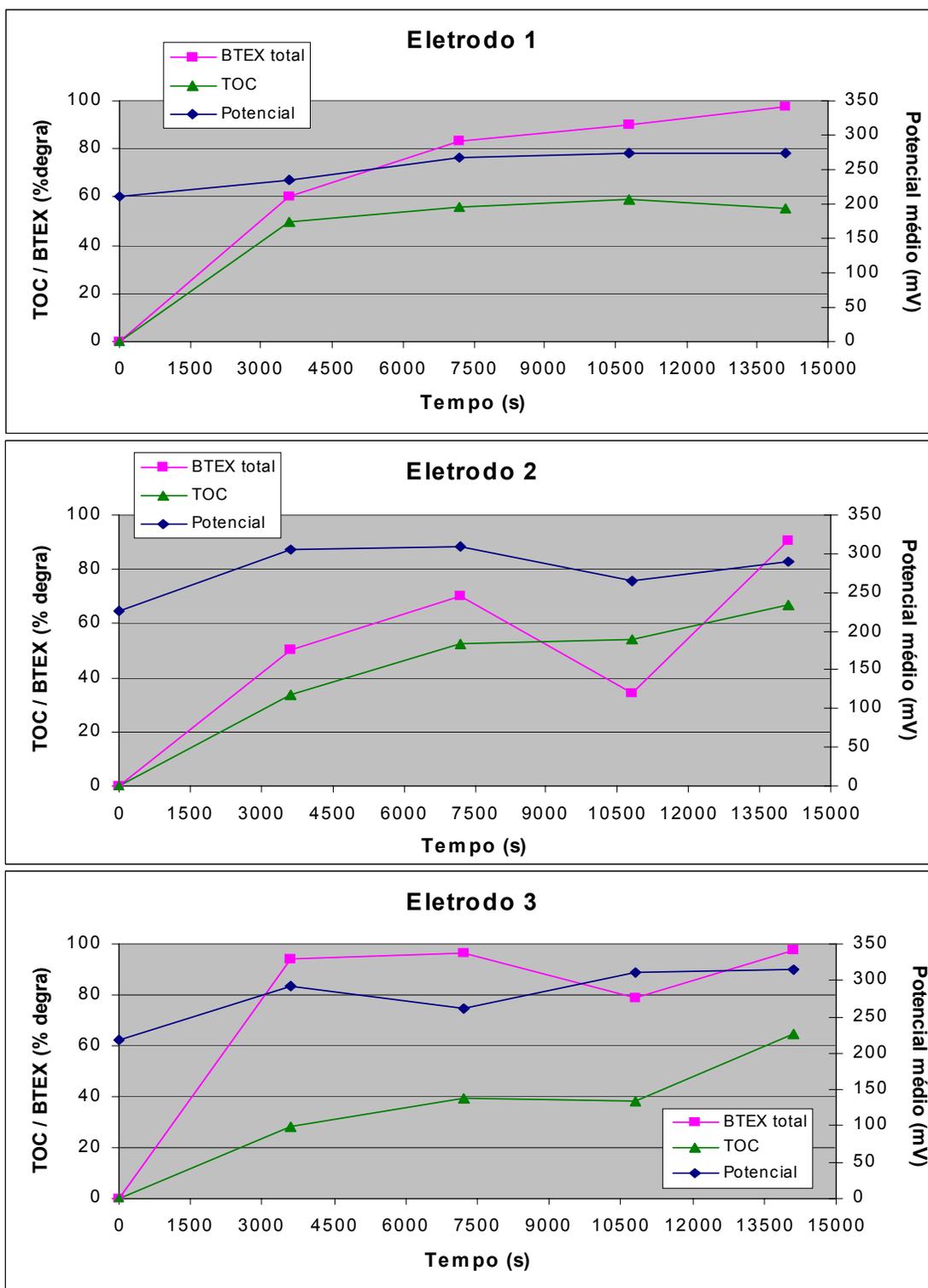


Figura 48 – Variação dos valores de potencial médio e da degradação dos BTEX e do TOC em função do tempo para o experimento com adição de água

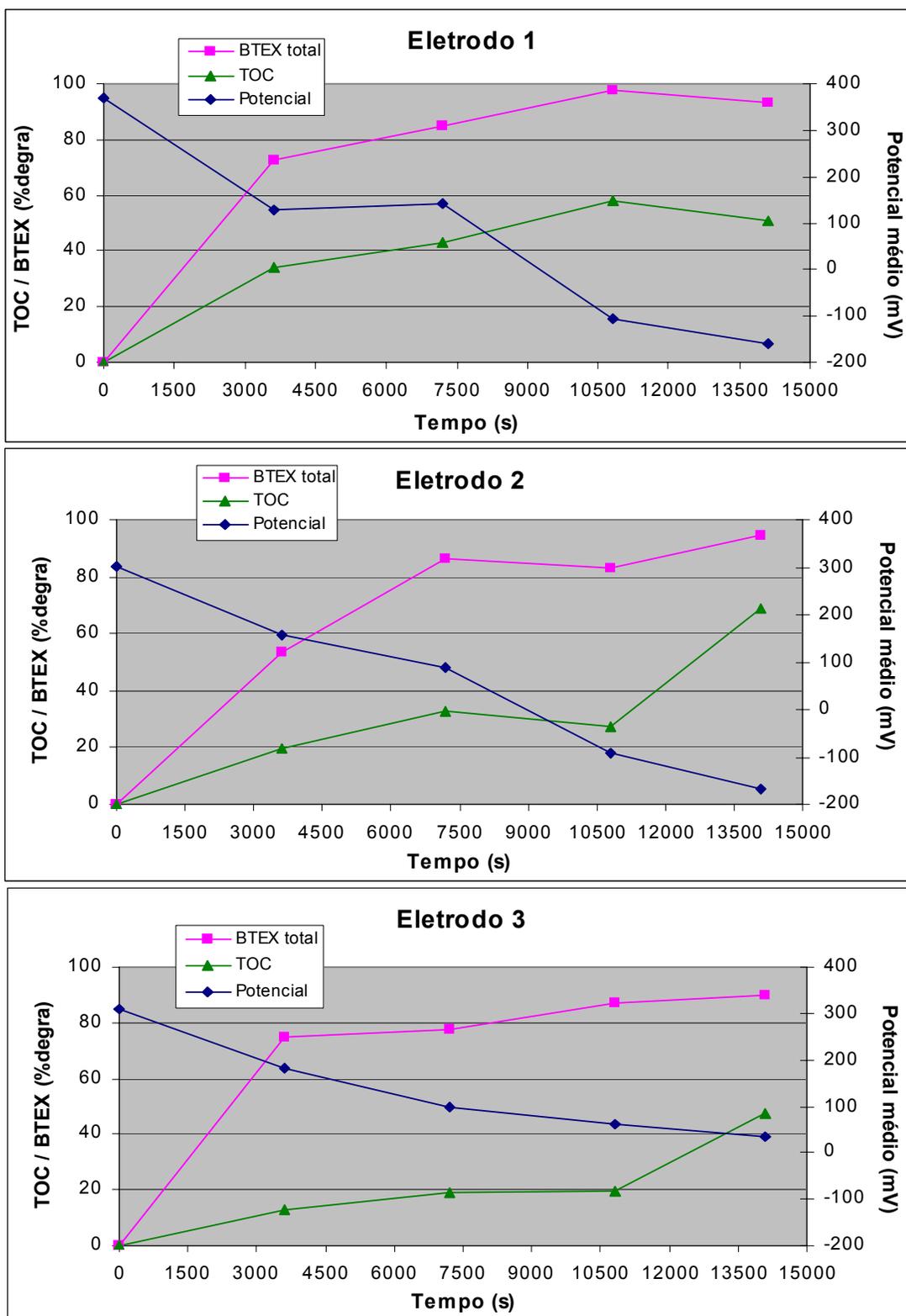


Figura 49 – Variação dos valores de potencial médio, da degradação dos BTEX e do TOC em função do tempo para o experimento com adição do Fentox[®]

Analisando-se os dados obtidos, observa-se que para ambos os casos, há uma remoção tanto de BTEX quanto de TOC, sendo que sempre ocorre uma maior remoção dos BTEX visto que no TOC há presença de compostos mais recalcitrantes.

Embora somente a adição de água não ocasione diferenças significativas nos valores de potencial em função do tempo de experimento, pode-se observar que para ambos os casos, há uma remoção significativa tanto de BTEX como de TOC. O esperado seria que a utilização do Fentox[®] ocasionasse uma maior degradação e quando utilizada a água, esta degradação fosse pequena. Isto remete ao fato que por se tratarem de compostos orgânicos monoaromáticos voláteis, a passagem de água pelo meio poroso ocasiona perdas significativas por volatilização, visto que o sistema é aberto, o que não significa a destruição dos mesmos, mas apenas uma transferência de fase, o seja, do solo contaminado com gasolina para a atmosfera. No caso da utilização do Fentox, os compostos sofrem mineralização, embora a volatilização possa atuar concomitantemente, no entanto em menores proporções quando da passagem de somente água pela coluna.

Analisando-se os dados obtidos pelos experimentos utilizando o Fentox[®], cabe ressaltar que no início do experimento, o sinal obtido de potencial refere-se somente a areia contaminada com gasolina, sendo que quando é feita a adição do Fentox[®] (aproximadamente 2000 s) o sinal aumenta em virtude justamente da presença da solução oxidante. No entanto, conforme o oxidante percola pela coluna, há um consumo do mesmo em virtude da oxidação dos compostos orgânicos presentes, ocasionando assim uma diminuição do potencial, tendência esta que é esperada, tendo em vista que o experimento foi realizado sob recirculação.

4.4.5 – Ensaio realizados sob passagem única

4.4.5.1 – Ensaio realizado com o Fentox[®] na proporção de 500:5 mg L⁻¹ (H₂O₂:Fe²⁺)

Na Figura 50 são mostrados os resultados dos valores de potencial em função do tempo de experimento quando adicionado, sob passagem única, o Fentox[®] na coluna contendo areia contaminada com gasolina.

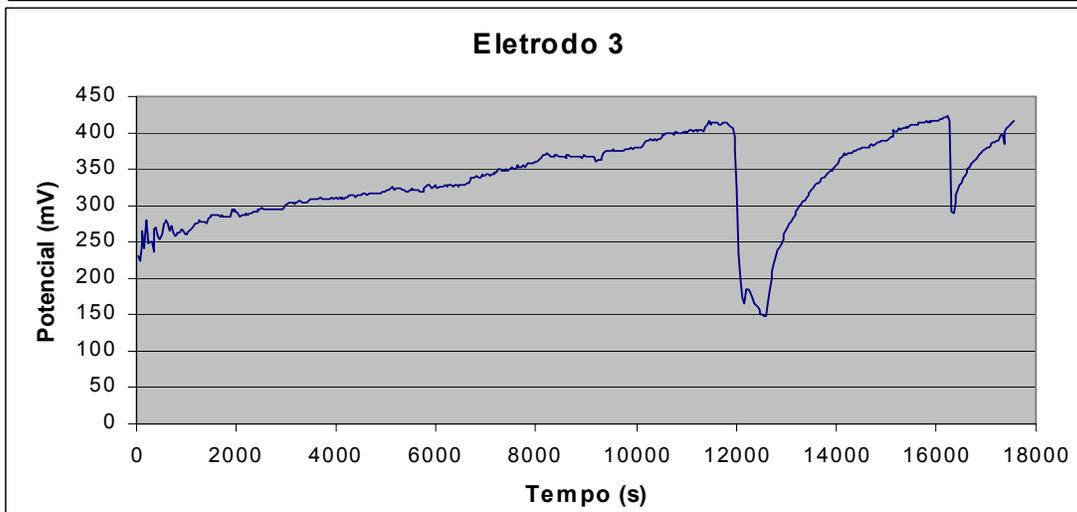
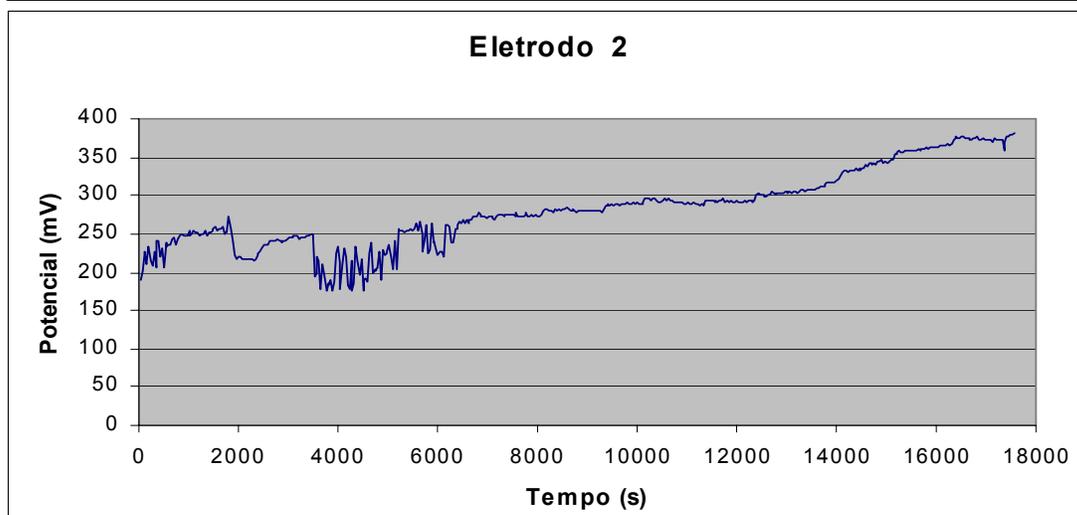
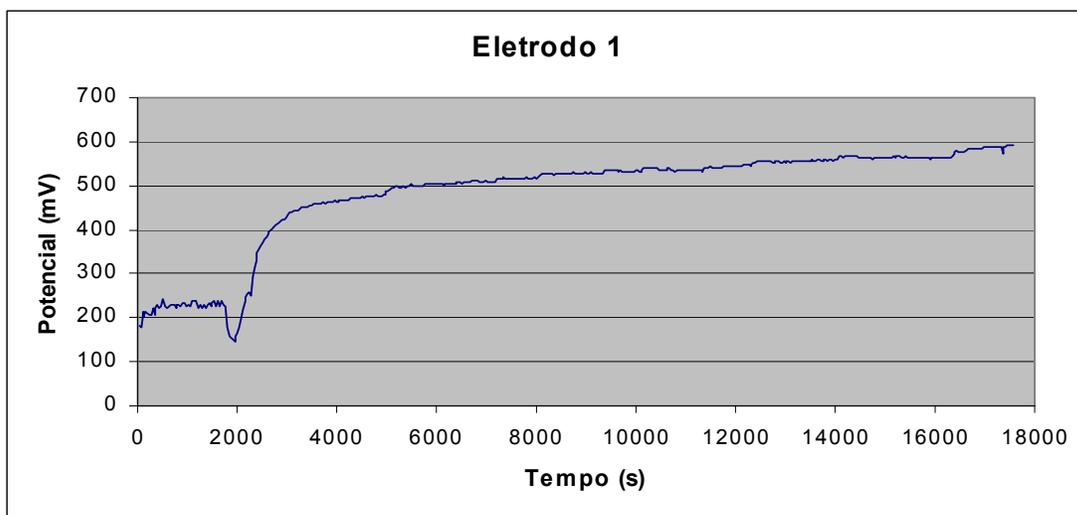


Figura 50 - Variação do potencial em função do tempo de experimento

Observa-se pelos resultados obtidos que após a injeção do Fentox[®] (aproximadamente 2000 s), há uma tendência em aumentar os valores de potencial medidos até um valor máximo, visto que o sistema está sendo constantemente suprido com solução nova contendo H₂O₂ e Fe²⁺, diferentemente dos ensaios sob recirculação, onde a tendência do potencial é diminuir ocasionado pelo consumo e sem reposição do Fentox[®].

Analisando-se os dados para o eletrodo 3 (fundo da coluna), observa-se uma variação em aproximadamente 12000 s, o que pode ser explicado por possíveis formações de bolhas em volta do sensor, o que ocasiona um menor contato do mesmo com o oxidante fazendo o potencial diminuir. No entanto, após 12600 s o potencial novamente aumenta o que pode estar caracterizando a saída de tais bolhas.

Nas Figuras 51 e 52 a seguir são mostradas as correlações entre a variação do potencial para os três sensores com a degradação de BTEX e TOC, medidos no efluente da coluna, em função do tempo de experimento. Cabe ressaltar nestas figuras que os eletrodos 1, 2 e 3, localizados respectivamente na superfície, meio e fundo da coluna medem o potencial médio nos tempos utilizados para a retirada e análise da amostra de efluente.

Para ambos os casos, a maior degradação ocorre pouco tempo após a injeção do Fentox, permanecendo nestes níveis por todo o restante do experimento. Comparando-se estes dois resultados, nota-se, também, que a degradação dos BTEX ocorre em um tempo menor que o TOC, explicado pelo fato dos BTEX corresponderem somente a uma fração do TOC, que, por sua vez, corresponde a toda a matéria orgânica presente no meio (cabe ressaltar que o contaminante é a gasolina, uma mistura de vários compostos orgânicos aromáticos e alifáticos).

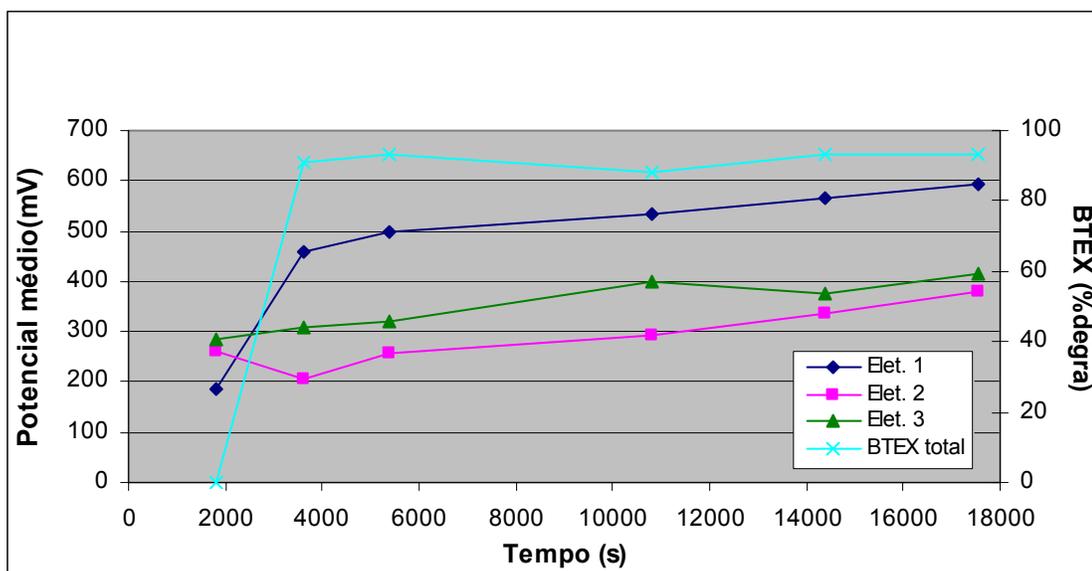


Figura 51 – Variação dos valores de potencial e da degradação dos BTEX em função do tempo de reação para o sistema operando sob passagem única do Fentox[®] pela coluna

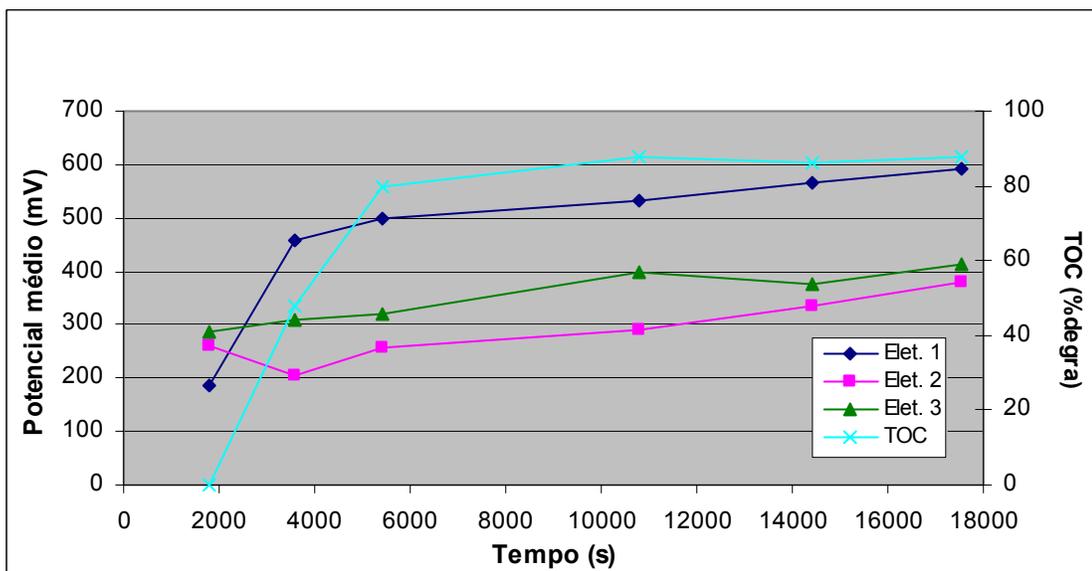


Figura 52 – Variação dos valores de potencial e da degradação do TOC em função do tempo de reação no sistema operando sob passagem única do Fentox[®] pela coluna

Os dados de degradação dos compostos orgânicos obtidos no ensaio com recirculação são referentes às amostras de solo retiradas da coluna, enquanto que sob passagem única, tais dados são referentes ao efluente da coluna. No entanto, para

ambos os casos há uma significativa degradação. Fazendo uma extrapolação para um sistema real de contaminação, fica evidenciado que o processo oxidativo utilizando o Fentox[®] é eficaz no tratamento tanto da zona insaturada como da zona saturada do solo, sendo que o monitoramento da variação do potencial é um instrumento eficaz para o acompanhamento de tais degradações.

Cabe ressaltar que para o ensaio com passagem única, não foram medidos os dados de degradação de BTEX e TOC do solo, pois o sistema era contínuo, e quando retirados os batoques para amostragem, havia uma perda significativa do efluente, fato este não desejado, pois poderia ocasionar variações no sinal do potencial não condizentes com o enfoque inicial do experimento.

Outro fator a ser levado em consideração é que, embora exista, não estão sendo levadas em consideração as perdas de BTEX ocasionadas pelo processo de volatilização, pois o mesmo não foi monitorado durante os experimentos.

4.4.5.2 – Ensaio realizado com o Fentox[®] na proporção de 4000:40 mg L⁻¹ (H₂O₂:Fe²⁺)

Na Figura 53 são mostrados os resultados da variação dos valores de potencial em função do tempo quando adicionado o Fentox na coluna contendo areia contaminada com gasolina.

No experimento anterior a concentração de peróxido utilizado foi de 500 mg L⁻¹ e, para este experimento foi de 4000 mg L⁻¹, no entanto a proporção entre H₂O₂ e Fe²⁺ foi a mesma (100:1). Este aumento de concentração foi feito para poder avaliar se ocorria mudanças, tanto no que se refere ao padrão de variação, quanto aos valores obtidos do sinal de potencial redox. Também foi verificado se este aumento de peróxido poderia ocasionar uma maior taxa de degradação dos BTEX e do TOC, assim como uma diminuição do tempo necessário para que ocorresse a oxidação de tais compostos.

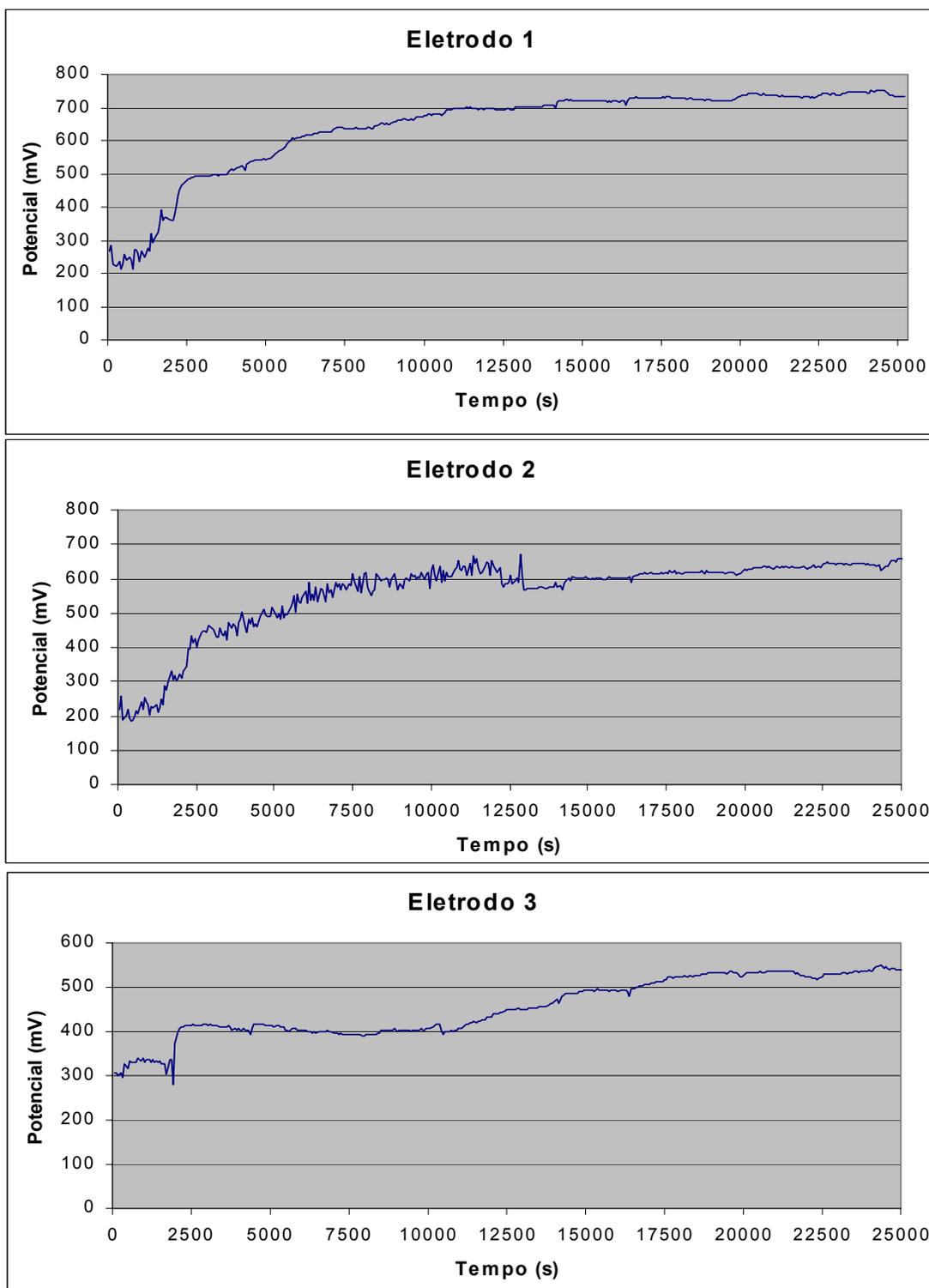


Figura 53 - Variação do potencial em função do tempo de experimento realizado sob passagem única para os três eletrodos localizados na superfície (1), meio (2) e fundo (3) da coluna contendo o meio poroso contaminado com gasolina

Novamente, como observado no experimento anterior, após a injeção do Fentox[®] (aproximadamente 2000 s), houve um aumento nos valores de potencial monitorados, com uma tendência à estabilização devido ao constante suprimento do oxidante.

Com a adição do oxidante com concentrações maiores, fazendo um paralelo ao experimento anterior, os potenciais alcançam, após estabilização, valores mais altos, condizentes com as características iniciais de cada ensaio.

Este fato é confirmado por meio da análise dos valores iniciais de potencial, ou seja, antes da adição do oxidante. Tais valores são iguais comparando-se os sensores entre as mesmas posições para ambos os casos, reafirmando que a diferença nos valores finais são referentes somente a adição do reagente e não das condições basais para início do experimento, como por exemplo, diferenças na homogeneização do solo com gasolina antes do mesmo ser colocado na coluna.

Para este caso da passagem única, observa-se que o eletrodo 3 (fundo da coluna) não teve variações como aconteceu com o ensaio anterior, levando a conclusão que não houve a formação de bolhas ou alguma película nos sensores que pudessem prejudicar as medidas. Nas Figuras 54 e 55 a seguir são mostradas as correlações entre a variação do potencial para os três sensores com a degradação de BTEX e TOC, medidos no efluente da coluna, em função do tempo de experimento.

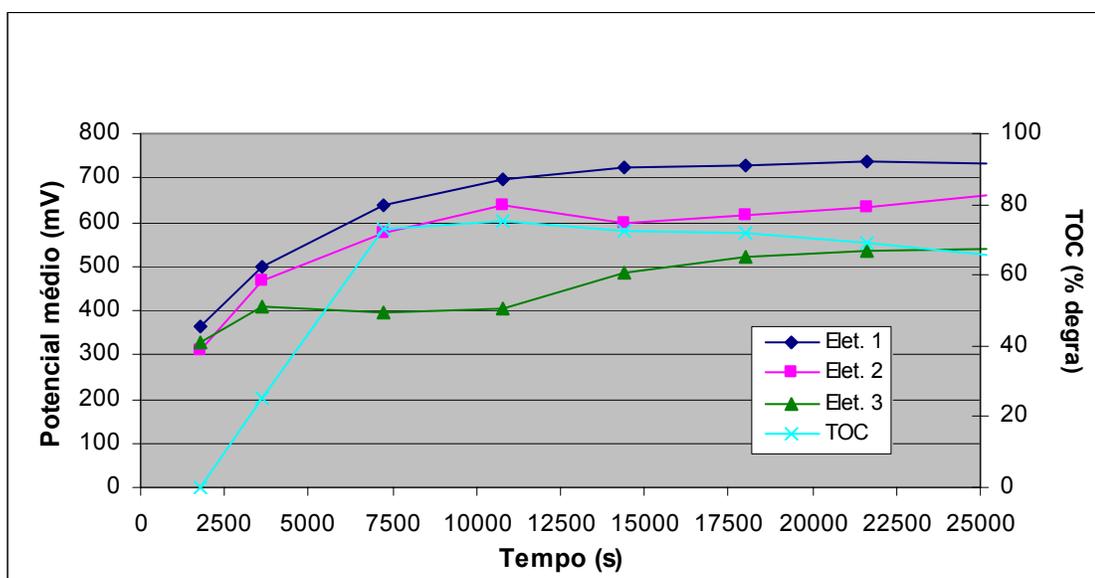


Figura 54 – Variação dos valores de potencial médio e da degradação do TOC em função do tempo de reação

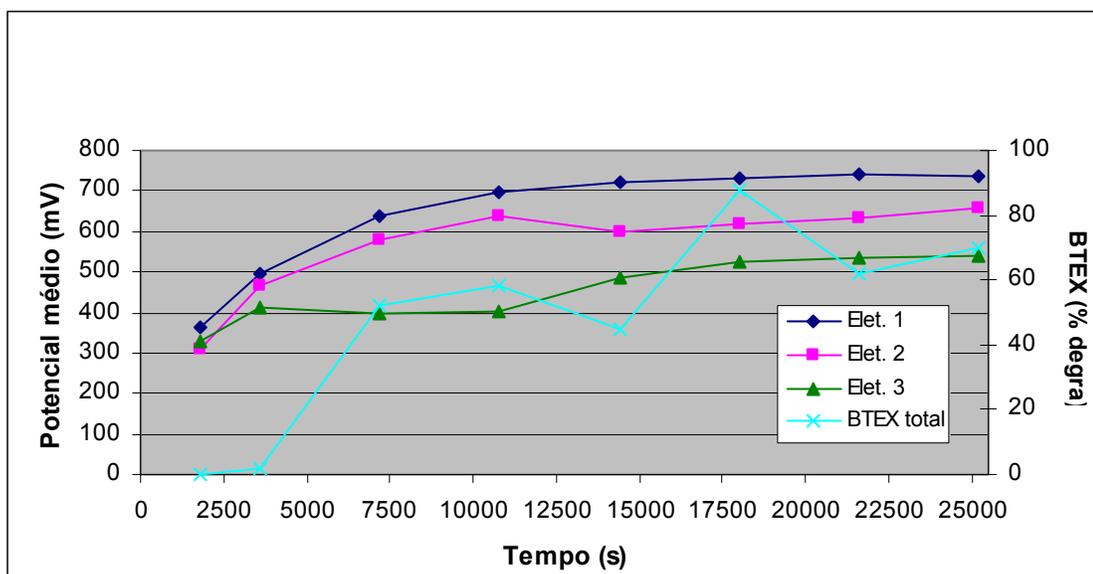


Figura 55 – Variação dos valores de potencial médio e da degradação dos BTEX em função do tempo de reação

Embora haja uma tendência em aumentar a degradação dos BTEX em função do tempo de experimento, entre 12500 e 17500 s houve uma variação ocasionada provavelmente por se tratar de uma amostra proveniente de um efluente de um sistema contendo um meio poroso heterogêneo, onde uma simples formação de bolhas pode prejudicar tanto na leitura do sinal de potencial medido quanto na eluição do soluto e, conseqüentemente, ocasionar uma alteração nos resultados de degradação.

Comparando-se estes dados com os obtidos pelo experimento anterior, observa-se uma diminuição na porcentagem de degradação, tanto para o TOC quanto para os BTEX.

A injeção de uma quantidade maior de oxidante acarreta em uma maior produção dos radicais hidroxilas. No entanto, como efeito adverso, pode ocasionar, também, em uma maior autodegradação do H_2O_2 , diminuindo a quantidade do mesmo disponível para a oxidação dos compostos orgânicos presentes no meio.

Esta observação vem ao encontro do fato que é de fundamental importância estudos prévios para a determinação da melhor relação entre o oxidante e a quantidade presente do contaminante de interesse em uma área a ser remediada, estudos estes

que beneficiam, entre outros fatores, na diminuição dos custos do processo de remediação.

Como explicado anteriormente, pelo fato do experimento ter sido realizado sob passagem única, os dados de degradação são referentes a amostras do efluente da coluna, reafirmando que os processos oxidativos avançados são eficazes no tratamento tanto da zona insaturada como da zona saturada do solo.

Com intuito de estudar os mecanismos envolvidos no tipo de transporte de solutos nos experimentos realizados em coluna, neste último ensaio, foi monitorada, também, a variação da concentração de H_2O_2 presente no efluente da coluna, em função do tempo de reação. Estes dados obtidos serviram como base para a construção da curva de ruptura, como mencionado anteriormente (Figura 56).

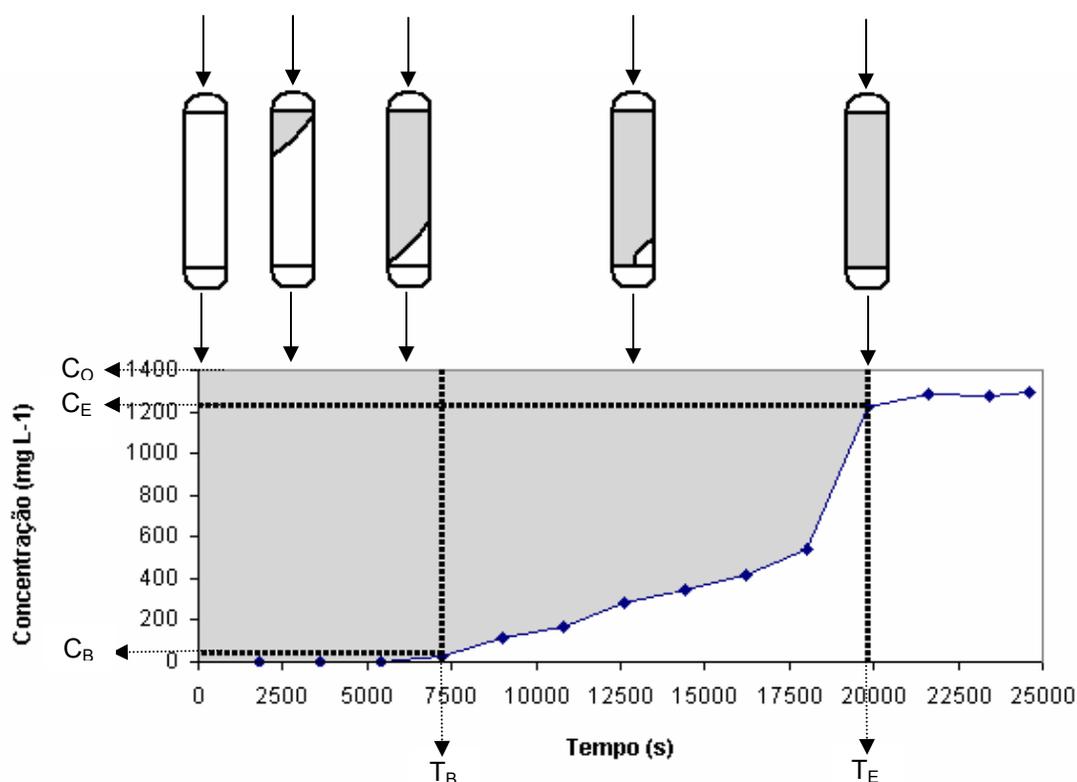


Figura 56 – Curva de ruptura do experimento realizado em uma coluna de leito fixo sob passagem única do oxidante mostrando a variação da concentração de H_2O_2 presente no efluente da coluna em função do tempo de experimento (T_B : tempo no ponto de ruptura, T_E : tempo no ponto de exaustão, C_B : concentração de H_2O_2 no ponto de ruptura, C_E : concentração de H_2O_2 no ponto de exaustão e C_0 : concentração inicial de H_2O_2)

Acima do gráfico está esquematizada a percolação de um soluto em uma coluna contendo um determinado tipo de meio poroso contaminado, desde quando é formada a zona de reação entre o contaminante e o soluto que está percolando, passando pelos pontos onde este soluto está sendo detectado no efluente (entre os pontos de ruptura e exaustão) até a eluição total do mesmo após ter reagido quase que por completo, por exemplo, com compostos orgânicos presentes no meio poroso contaminado presente na coluna.

Observando-se o gráfico, T_B é o tempo no ponto de ruptura, ou seja, neste momento nem todo oxidante que está sendo injetado reage com a gasolina presente no meio e, sendo assim, começa a sair pelo efluente. O tempo de exaustão (T_E) significa o momento onde a maioria do oxidante injetado passa pela coluna sem reagir com a gasolina pelo fato da mesma já ter reagido quase na totalidade com o oxidante.

Analisando-se os dados obtidos, a primeira observação a ser feita está no fato do peróxido somente ser detectado no efluente após aproximadamente 7500 s, ou seja, 5000 s após a injeção do oxidante no topo da coluna.

Para o presente caso, pode-se considerar a dispersão como o movimento de transporte principal envolvido, assim sendo, ao injetar o Fentox[®] no topo da coluna, o mesmo começa a permear reagindo e substituindo, gradativamente, a gasolina presente nos vazios. No início, a interface que separa os dois fluídos é bem delineada e perceptível, porém com o passar do tempo, esta deixa de ser bem definida, e passa a ter uma faixa de transição entre a solução que avança e a gasolina que está sendo substituída, demonstrado através da curva de ruptura.

Dentro deste conceito, a solução que está permeando pela coluna possui uma espécie reativa (oxidante) e está sendo consumida pela matéria orgânica presente no meio, formando uma zona de reação. Como o sistema foi realizado em passagem única, a injeção do oxidante continuamente repõe a parcela da solução que está permeando e sendo consumida pela reação de oxidação. Sendo assim, o H_2O_2 somente vai ser detectado no efluente quando a injeção do mesmo no topo da coluna conseguir contrapor a sua degradação total durante a percolação.

Este padrão de percolação retratado leva em consideração que a solução oxidante que está sendo injetada na coluna contendo solo contaminado, sob um fluxo

descendente, sofre um único tipo de impedimento que atua no sentido de não deixar que tal solução percole diretamente pela coluna sem ocorrer alguma reação, ou seja, passe pela coluna em poucos segundos de experimento. Tal impedimento é devido ao fato de estar acontecendo unicamente a reação de oxidação entre o oxidante e o contaminante presente. Outros tipos de impedimentos, como por exemplo, o cinético, ou seja, a presença de camadas na areia contaminada com menores permeabilidades que podem interferir na reação de oxidação ocasionando interferências no padrão de percolação não são levados em consideração. Também não é levada em consideração a formação de caminhos preferenciais, o que poderia ocasionar um curto circuito hidráulico. Cabe ressaltar que a areia utilizada é constituída com variáveis tamanhos de grãos sendo que a aglomeração de vários grãos com tamanhos parecidos pode ocasionar a formação de tais camadas impermeáveis ou a formação de caminhos preferenciais.

Outro fator que não é levado em consideração é a possibilidade da existência de uma parcela do oxidante que não está reagindo com o contaminante, fazendo com que tal solução oxidante seja eluída antes da eluição da zona de reação no efluente.

A substituição da gasolina por H_2O_2 , mediante a reação de oxidação, é evidenciada comparando-se com a degradação dos BTEX e do TOC. Tal degradação é observada antes mesmo do peróxido ser detectado no efluente, ou seja, conforme o oxidante entra na coluna a reação de oxidação já tem início, mesmo que o reagente ainda não tenha percolado por toda a coluna.

Após aproximadamente 20000 s (T_E) ocorre a estabilização da concentração de H_2O_2 obtida no efluente. Isto demonstra que provavelmente toda a matéria orgânica presente na coluna já tenha sido oxidada e todo oxidante adicionado no topo percolou pela coluna sofrendo o mínimo de degradação.

4.4.6 – Interpretação matemática dos ensaios com coluna

Quando o Fentox[®] é introduzido no topo da coluna, ocorre a reação de oxidação com a gasolina presente nesta região, formando assim uma zona de reação. Conforme o Fentox[®] torna-se saturado nesta região, ou seja, quase toda a gasolina é oxidada, esta zona de reação tende a migrar para baixo na coluna, reagindo com a gasolina

presente ao longo de tal coluna. Quando esta zona de reação alcança o fundo da coluna, o peróxido, presente no Fentox[®], começa a eluir da coluna aumentando a sua concentração no efluente. O gráfico da concentração do peróxido no efluente em função do tempo de reação é a curva de ruptura (Figura 56)

Baseando-se nos resultados obtidos pela curva de ruptura, pode-se, através de algumas equações matemáticas, descrever a formação e o movimento desta zona de reação, ou seja, a zona da coluna onde o oxidante (H₂O₂) está reagindo e substituindo a gasolina presente nos poros do solo.

Deve-se salientar que a vazão de injeção do oxidante no topo da coluna foi de 0,8 mL min⁻¹, sendo assim, o volume percolado no ponto ruptura foi de 96 mL e no ponto de exaustão de 264 mL.

O primeiro parâmetro a ser avaliado está relacionado com o tempo no qual a zona de reação percola exatamente o comprimento da própria coluna.

$$t_z = \frac{V_s}{Q_w} = \frac{V_E - V_B}{Q_w} = \frac{264 \text{ mL} - 96 \text{ mL}}{0,8 \text{ mL} / \text{min}} = 210 \text{ min} = 12600 \text{ s} \quad (14)$$

sendo: V_s = volume total de peróxido que reagiu entre os pontos de ruptura e exaustão

Q_w = vazão do oxidante

Este tempo obtido está compreendido entre os pontos de ruptura e de exaustão, ou seja, o peróxido já está sendo detectado no efluente, mas a coluna ainda não se encontra saturada com este oxidante.

Outro parâmetro a ser analisado é o tempo necessário para que esta zona de reação seja totalmente eluída da coluna após se tornar estável, ou seja, o tempo de exaustão:

$$t_E = \frac{V_E}{Q_w} = \frac{264 \text{ mL}}{0,8 \text{ mL} / \text{min}} = 330 \text{ min} = 19800 \text{ s} \quad (15)$$

sendo: V_E = volume total de peróxido que reagiu no ponto de exaustão

Analisando-se a Figura 56, nota-se a correlação entre o tempo teórico aqui obtido e o experimentalmente observado.

Outro parâmetro que pode ser obtido matematicamente é a razão a qual a zona de reação está percolando para baixo através da coluna em função do tempo o qual esta zona começa a eluir pelo efluente:

$$U_z = \frac{h_z}{t_z} = \frac{h}{t_E - t_f} \quad (16)$$

sendo: h_z = altura da zona de reação

h = altura total de coluna

t_f = tempo necessário para que a zona de reação se forme inicialmente

Rearranjando esta última equação, obtém-se um importante parâmetro para o movimento de solutos reativos através de uma coluna, ou seja, o tamanho da zona de reação:

$$h_z = \frac{h(t_z)}{t_E - t_f} \quad (17)$$

Todos os termos desta equação podem facilmente ser obtidos experimentalmente através de estudos realizados com colunas em laboratório, com exceção de t_f . Este parâmetro não pode ser obtido diretamente, mas os limites de t_f podem ser estabelecidos por meio da análise da zona de reação, como demonstrado a seguir:

Se toda a gasolina presente dentro da zona de reação foi completamente oxidada, ou seja, encontra-se saturada com H_2O_2 , haverá, nesta zona, uma quantidade de oxidante (H_2O_2) igual a:

$$S_{\max} = C_o(V_E - V_B) \quad (18)$$

sendo: C_o = Concentração inicial do oxidante

$(V_E - V_B)$ = volume de gasolina oxidada entre os pontos de ruptura e exaustão

Entretanto, nem toda gasolina presente na zona de reação foi oxidada, basta rever os resultados de BTEX e TOC onde não foi alcançado 100% de degradação. Sendo assim, a quantidade de H_2O_2 que realmente reagiu entre os pontos de ruptura e

exaustão está representado na Figura 56 pela área hachurada acima da curva entre estes dois pontos. Esta área representa a real quantidade de oxidante utilizado:

$$S_Z = \int_{V_B}^{V_E} (C_o - C) dV \quad (19)$$

Sendo assim, na ruptura a quantidade de gasolina presente que ainda pode ser oxidada é:

$$F = \frac{S_Z}{S_{\max}} = \frac{\int_{V_B}^{V_E} (C_o - C) dV}{C_o (V_E - V_B)} \quad (20)$$

$$F = \int_0^1 \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) d \left(\frac{V - V_B}{V_E - V_B}\right) \quad (21)$$

Se a zona de reação está saturada com oxidante no ponto de ruptura o valor de F será muito próximo de zero, sendo assim o tempo necessário para a zona de reação inicialmente se formar (t_f) será aproximadamente o mesmo tempo necessário para a zona de reação percolar a uma distância igual a altura da coluna. Se a zona de reação estiver praticamente sem a presença do oxidante na ruptura ($F \cong 1$), o tempo necessário para a formação da zona de reação é muito curto. Se o gráfico de concentração em função do tempo é caracterizado pela curva evidenciada na Figura 56, o valor de F pode ser considerado como 0,5.

Sendo assim, o tempo de formação da zona de reação pode ser escrito em função da velocidade de percolação da mesma pelo extensão da coluna:

$$t_f = (1 - F)t_Z \quad (22)$$

Substituindo então na equação para o tamanho da zona de reação, pode-se obter a razão entre o tamanho da zona de reação e a altura total da coluna após o ponto de exaustão:

$$\frac{h_Z}{h} = \frac{t_Z}{t_E - (1 - F)t_Z} = \frac{12600 s}{19800 s - (1 - 0,5)12600 s} = 0,9 \quad (23)$$

ou seja, para o presente caso, para a coluna de 0,30 m, o tamanho da zona de reação é de 0,27 m.

Considerando agora, que a coluna foi completamente saturada, a quantidade de oxidante que reagiu durante a percolação do mesmo pela coluna será:

$$S_T = \rho(h) \left[\frac{x}{m} \right]_S A_{CS} \quad (24)$$

sendo: ρ = densidade aparente da gasolina presente na coluna

h = tamanho total da coluna

$\left[\frac{x}{m} \right]_S$ = quantidade de peróxido que reagiu por quantidade de gasolina na saturação da coluna

A_{CS} = área de uma seção da coluna

No ponto de ruptura, uma coluna reativa não estará completamente saturada, no entanto, este ponto consiste de uma zona reativa parcialmente saturada e a região totalmente saturada localizada acima desta zona de reação. Sendo assim, o tamanho total da zona completamente saturada será $(h - h_z)$, e a quantidade total de oxidante que reagiu na coluna é:

$$S_B = \left[\frac{x}{m} \right]_S \rho[(h - h_z) + Fh_z] A_{CS} \quad (25)$$

Com estes dados, finalmente pode-se inferir qual a porcentagem de saturação da coluna no ponto de ruptura:

$$\% \text{ saturação} = \frac{\left[\frac{x}{m} \right]_S \rho[(h - h_z) + Fh_z] A_{CS}}{\rho(h) \left[\frac{x}{m} \right]_S A_{CS}} \quad (26)$$

$$\% \text{ saturação} = \frac{h + (F - 1)h_z}{h} \times 100 = \frac{0,30 \text{ m} + [(0,5 - 1)]0,28 \text{ m}}{0,30 \text{ m}} \times 100 = 53\% \quad (27)$$

Este resultado demonstra para o presente caso, que a partir do momento em que o oxidante (H_2O_2) começa a ser detectado no ponto de ruptura, ou seja, no momento em que a injeção do oxidante no topo começa a se contrapor ao consumo total do mesmo durante a percolação, somente 53 % da coluna está saturada, sendo que a total saturação só ocorre após atingir o ponto de exaustão.

Com esses valores obtidos por meio destes tratamentos matemáticos, tentou-se fazer uma correlação entre o simples fato de estar tentando-se mimetizar o que estaria acontecendo em um perfil de solo contaminado ao se injetar um oxidante com a base

teórica de uma coluna reativa, ou seja, conforme o oxidante percola pela coluna, há uma reação de oxidação ocorrendo pelo simples contato entre o contaminante e o oxidante, porém também está ocorrendo todo um processo químico que rege, entre outras coisas, qual o tamanho da zona reativa, qual a velocidade da percolação em função da relação contaminante/oxidante, qual o tempo necessário para total oxidação e qual o volume ideal de oxidante em função da quantidade de contaminante. Por este motivo, foi utilizada toda uma base química de colunas reativas para tentar explicar o que pode estar ocorrendo no processo de remediação do solo através de um processo oxidativo.

Assim sendo, por exemplo, ao analisar os resultados obtidos, a zona de reação, um importante parâmetro, compreende 90 % do tamanho da coluna, isto significa dizer que a coluna é eficiente para a degradação da gasolina. Tamanho muito pequeno desta zona de reação significa que somente uma pequena porção da areia contaminada na coluna está sofrendo oxidação e, conseqüentemente, degradação. Em casos extremos, onde esta zona de reação acaba sendo calculada como sendo maior que a própria coluna, torna o projeto desta inadequado, pois logo no início da percolação já observa-se a saída do oxidante no efluente, ou seja, a reação de oxidação não está ocorrendo visto que todo o oxidante está passando sem sofrer alguma reação.

Para o tratamento de 1,0 kg de solo presente na coluna contaminado com, aproximadamente 56 mg L^{-1} de BTEX total foram necessários 1,1 g de H_2O_2 , visto que no ponto de exaustão foram utilizados somente 264 mL de solução contendo o oxidante. Analisando-se esta proporção, pode-se chegar à primeira conclusão que além da coluna ser eficiente na degradação, foi utilizada uma quantidade de oxidante que pode ser considerada como pequena para conseguir a oxidação dos BTEX, no entanto, cabe ressaltar que nos experimentos aqui realizados em coluna de leito fixo, não foram feitos estudos variando-se a vazão para injeção do oxidante, ou seja, a injeção do oxidante foi feita somente sob uma vazão ($0,8 \text{ mL min}^{-1}$). Assim sendo, a partir do momento em que outras vazões não foram testadas, algumas questões devem ser levadas em consideração:

- quantidade de oxidante: embora a premissa inicial é que foi utilizada uma quantidade pequena de oxidante, estudos com várias vazões podem levar a conclusão que pode-se utilizar quantidades menores de H_2O_2 .
- cinética: não foi avaliada a cinética da reação no que diz respeito ao tempo necessário para que ocorra a total oxidação dos compostos orgânicos presentes.

Sendo assim, embora a coluna seja eficiente para demonstrar a eficiência da degradação da gasolina presente em um solo contaminado utilizando POA, estudos posteriores podem otimizar a utilização da mesma.

Como exemplo, a porcentagem de degradação obtida no ponto de ruptura (53 %) pode ser melhorada, ou seja, embora neste ponto a quantidade de oxidante presente do efluente já se contrapõe à entrada do mesmo no topo da coluna, esta porcentagem obtida significa que ainda há praticamente metade da quantidade de solo presente sem sofrer a ação do oxidante. Isto significa dizer que haverá ainda um tempo relativamente grande até alcançar o ponto de exaustão. Colunas bem dimensionadas, além de serem eficientes para o tipo de tratamento a qual foram construídas, não devem demorar um tempo muito grande para o total tratamento, pois isto acarreta, por exemplo, em um aumento dos custos do processo de remediação. Este problema pode ser solucionado realizando um melhor dimensionamento da coluna, diminuindo o diâmetro ou o comprimento a mesma.

Estudos em coluna que utilizam leito fixo, como o utilizado no presente trabalho, geralmente são realizados com intuito de retirada de compostos indesejáveis presentes em uma solução por meio da passagem da mesma por uma coluna contendo algum tipo de composto adsorvente, como por exemplo, a utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente de alguns tipos de poluentes orgânicos (Silva *et alli*, 2007), a retirada de Cr^{3+} por zeólita, também pelo processo de adsorção (Barros *et alli*, 2002) e a adsorção de metais por resinas de troca aniônica e catiônica (Silva e Brunner, 2006). Embora seja reconhecida a eficiência destas colunas, as mesmas são baseadas em somente troca, ou seja, a retirada e transferência do contaminante da solução pela resina pelo processo de adsorção. Para o presente caso, não há somente troca de fase por parte do contaminante, mas sim uma reação de oxidação, onde o contaminante é

mineralizado, sem a necessidade de pós tratamento, seja de uma resina de adsorção ou qualquer outro tipo de adsorvente, como carvão ativado.

Como conclusão geral destes experimentos em coluna, o objetivo inicial de verificar se o sistema construído para o monitoramento da percolação de uma espécie reativa por um meio poroso, através da variação dos sinais obtidos de potencial redox ocasionado pela degradação dos BTEX em função do tempo oxidação, foi alcançado. No entanto, não foram otimizadas as condições para aumentar a eficiência do processo de mineralização, sendo que os resultados matemáticos mostram isto, principalmente a porcentagem de degradação do ponto de ruptura. Os estudos existentes e acima citados, a maioria deles utiliza coluna de leito fixo somente como trocadora de fase, sendo que a coluna desenvolvida por este trabalho demonstra que pode-se utilizar este processo para promover uma reação entre o contaminante presente na fase sólida e o oxidante presente no eluente, sem necessidade posterior de tratamento da alguma das fases.

4.5 - Estudo de caso

Assim como relatado na parte introdutória deste documento, foi realizado um estudo de caso para aplicação *in-situ* do sistema de monitoramento de percolação de uma espécie não reativa, em um posto de combustíveis localizado em Recife/Pe.

Nesta localidade houve contaminação do solo por gasolina e, conseqüentemente, da água subterrânea, proveniente do vazamento de um tanque de estocagem subterrâneo. Em vista disto, foi realizada a remediação destas matrizes ambientais utilizando um processo oxidativo avançado através da aplicação do Fentox[®] em poços de monitoramento previamente instalados.

Para avaliar a possibilidade da injeção do oxidante diretamente na zona insaturada, foi realizado um estudo de percolação por meio da injeção de uma solução de NaCl 0,2 mol L⁻¹ nesta região do solo. A logística empregada para tal estudo foi similar à empregada pelos estudos *in-situ* realizados nas dependências da Unicamp para avaliação da eficiência do sistema construído. A injeção da solução foi realizada por meio de uma ponteira de injeção inserida à aproximadamente 30 cm de profundidade, sendo que à distâncias da ponteira de 1,0 e 2,0 m foram colocadas duas

barras de 1,5 m de comprimento contendo 12 sensores cada uma. As Figuras 57 e 58 mostram o sistema montado para a realização do experimento.



A



B

Figura 57 – Sistema montado contendo: A) computador, condutivímetro e circuito contendo as chaves analógicas; B) recipiente pressurizado contendo a solução de NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$

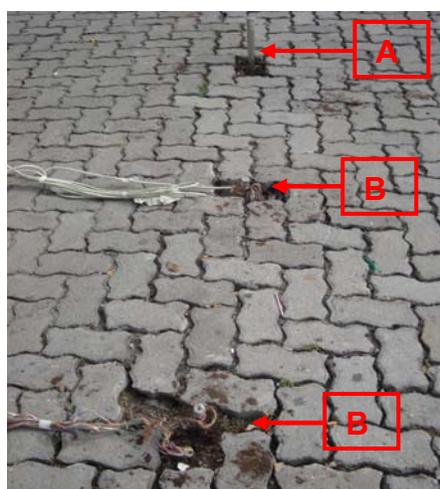


Figura 58 – Sistema montado mostrando: A) ponteira de injeção e B) barras de 1,5 m contendo os sensores

A figura apresentada a seguir mostra, esquematicamente, os resultados obtidos pelos experimentos realizados *in-situ* no estudo de caso.

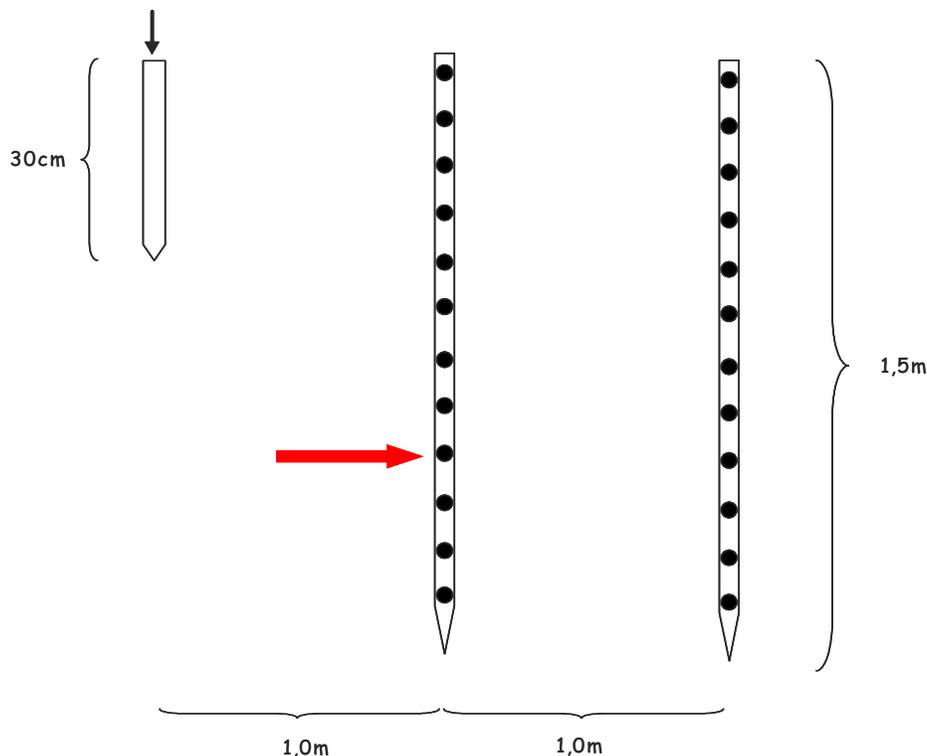


Figura 59 – Resultados obtidos pelo estudo de caso realizado em um posto de combustível mostrando a ponteira por onde a solução foi injetada, e duas barras de 1,5 m de comprimento contendo 12 sensores cada uma para medir a condutância. A seta vermelha indica o único sensor que acusou a chegada da solução

Após 5 horas de experimento e injeção de 800 L de solução, por meio da figura acima se observa que, somente o eletrodo localizado a aproximadamente 1,15 m de profundidade e 1,0 m de distância da ponteira acusou a chegada da solução. Isto demonstra, para este caso, que a injeção do oxidante diretamente na zona insaturada torna-se impraticável em função do perfil pedológico do local de experimento.

Analisando-se este perfil pedológico (Figura 60), nota-se a presença de uma camada composta de arenito compacto (aproximadamente 1,0 m de profundidade) caracterizado por ter uma baixa permeabilidade, justamente na região onde foi realizado o experimento.

A maioria da solução injetada, ao invés de percolar pela zona insaturada, vazou pelo furo onde estava inserida a ponteira de injeção, sendo assim, somente uma pequena parte do líquido difundiu pelo meio poroso.

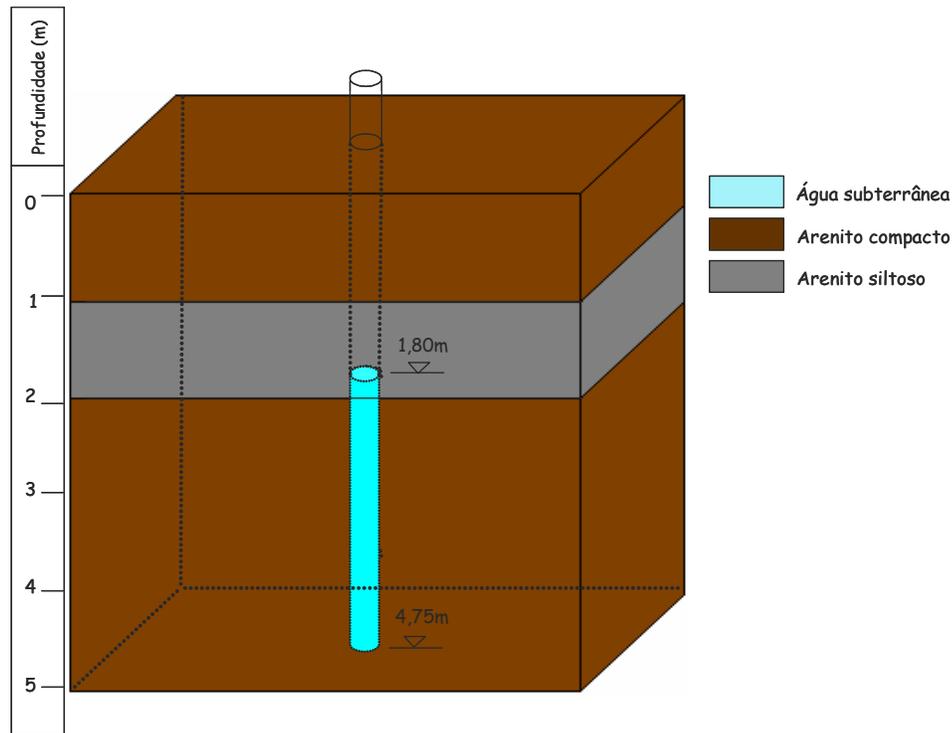


Figura 60 – Perfil pedológico da área de experimento

Devido a estes resultados, pode-se concluir que, para este caso, a percolação do oxidante pela zona insaturada é prejudicada e, sendo assim, a melhor maneira de fazer a oxidação química desta região do solo é a construção de valas com profundidades que ultrapassem esta camada praticamente impermeável, com o preenchimento da mesma com a solução oxidante, ou seja, sem a injeção pressurizada.

Novamente aqui neste caso fica demonstrada a importância de estudos prévios do local onde ocorrerá a remediação via oxidação química e, sendo assim, a instrumentação desenvolvida por este trabalho torna-se importante para otimizar, a partir das características do meio, as condições necessárias para aplicação desta técnica de remediação em solos e águas subterrâneas.

5 - CONCLUSÕES

A construção de um sistema inicialmente proposto para o monitoramento da difusão de um soluto por um meio poroso foi realizada com sucesso, tanto no que se refere ao monitoramento de uma espécie não reativa (NaCl), como de uma espécie reativa (H₂O₂). Além disso, o sistema foi construído utilizando um material robusto, no caso o aço inoxidável, cuja maior vantagem é a possibilidade de sua aplicação em experimentos realizados diretamente *in-situ*. Outra vantagem do sistema construído é a possibilidade de acompanhar em tempo real e sem a necessidade de tratamento do sinal obtido, seja da condutância ou do potencial redox, a percolação de um fluido pela zona insaturada (vadosa) do solo, o que ainda não é possível de ser realizado utilizando as técnicas já existentes.

Para a possibilidade de monitoramento de ambas espécies, reativas e não reativas, foi utilizada a mesma instrumentação, ou seja, a mesma barra foi utilizada para medir duas propriedades distintas, com pequenas alterações no software e com a construção de um eletrodo de referência, também robusto, para aplicação *in-situ*.

Os resultados obtidos nos experimentos realizados em laboratório para difusão em meio poroso serviram como base para demonstrar que a instrumentação desenvolvida tem capacidade para aplicação *in-situ*. As diferenças significativas quando comparadas às injeções do eletrólito utilizando a ação da gravidade assim como as pressões manométricas de 0,5 e 1,0 atm demonstraram que, além dos diferentes tempos requeridos para a total saturação do sistema, utilizando-se a pressão para injeção, a componente principal da percolação é a difusão radial. Isto demonstra que para um processo real de remediação de solos e águas subterrâneas utilizando processos oxidativos avançados, a injeção do oxidante deve ser feita sob pressão, pois a área abrangida pelo mesmo será maior, ocasionando assim um aumento da eficácia do processo de remediação por meio da reação de oxidação.

Pelos ensaios realizados em coluna foi demonstrada a eficiência do sistema construído no que diz respeito à percolação de um oxidante por um meio poroso, por meio do monitoramento da variação do sinal do potencial redox ocasionado pela oxidação de um derivado de petróleo (gasolina) utilizando os processos oxidativos

avançados. Estes ensaios demonstraram, também, que esta técnica de descontaminação pode ser utilizada para a remediação tanto da zona insaturada como da zona saturada do solo.

A partir dos resultados experimentais obtidos, o sistema construído pode servir de base para estudos cuja finalidade seja otimizar a utilização dos processos oxidativos avançados para a promoção da remediação *in-situ* de solos e águas subterrâneas contaminados, por exemplo, com derivados de petróleo.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABGE - Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. **(1996)**. Ensaio de permeabilidade em solos – orientações para sua execução no campo. 3ª edição. Boletim 04.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1993). NBR. 9896 Glossário de poluições das águas. Rio de Janeiro. 94p
- ADAM, G., Gamoh, K., Morris, D. G.; Duncan, H. **(2002)**. Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbons fuels in soil. *Sci Total Environ*, v. 286, p. 15-25.
- ALBERICI, R. M., Zampronio, C. G., Poppi, R. J., Eberlin, M. N. **(2002)**. Water Solubilization of ethanol and BTEX from gasoline: on-line monitoring by membrane introduction mass spectrometry. *Analyst*, v.127, p. 230-234.
- ANA – Agência Nacional de Águas. **(2002)**. Estudo das águas subterrâneas. www.ana.gov.br. acessado em agosto de 2005.
- ANDRADE, J. A. **(2005)**. Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação *in-situ* e *ex-situ* de águas subterrâneas. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo. **(2006)**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/glossario/index.asp>. Acesso em abril de 2007
- APHA, Standar Methods for examination of water and wastewater. **(1985)**. 16th Edition.
- AZEVEDO, A. A.; ALBUQUERQUE FILHO, J. L. **(1998)**. Águas Subterrâneas. In: OLIVEIRA, A.M.S; BRITO, S.N.A. (Editores). *Geologia de Engenharia*. 1 ed. São Paulo: associação brasileira de geologia de engenharia, p.11
- BARROS, M.A.S.D.; Zola, A.S.; Arroyo, P.A.; Sousa-Aguiar, E.F. e Tavares, C.R.G. **(2002)**. Equilibrium and dynamic ion Exchange studies of Cr³⁺ on zeolites NaA and NaX. *Acta Sci*, v. 4, n. 6, p.1619-1625
- BETSON, M.; Barker, J.; Barnes, P.; Atkinson, T. **(2005)**. Use of synchrotron tomographic techniques in the assessment of diffusion parameters for solute transport in groundwater flow. *Transport Porous Med*, 60: 217-223. 130p.
- BORGES, A. F. **(1996)** - Avaliação dos mecanismos de transporte de Hexaclorociclohexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio. 205 p.
- CABRAL, J. Movimento das Águas Subterrâneas. **(1997)**. In: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. (coords) Hidrogeologia: Conceitos e aplicações. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE,. Capítulo 3. p. 35 – 51.
- CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **(1997)**. Poluição das águas subterrâneas no Estado de São Paulo: Estudo Preliminar. São Paulo: Secretaria de Obras e do Meio Ambiente, 88p
- CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **(2001)**. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. 2.ed. São Paulo
- CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **(2004)**. Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001 - 2003 - São Paulo.
- CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **(2007)**. Disponível em: http://www.CETESB.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/etapas.asp. Acesso em Setembro de 2007

- CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **(2006a)**. Disponível em: http://www.CETESB.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp. Acesso em janeiro de 2007.
- CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **(2006b)**. Ações corretivas baseadas em risco (acbr) aplicadas a áreas contaminadas com hidrocarbonetos derivados de petróleo e outros combustíveis líquidos – procedimentos. Disponível em : http://www.CETESB.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/texto_ca/documentos/acbr.pdf. Acesso em Janeiro de 2007.
- CHEN, Q.; Kinzelbach, W.; Oswald, S. J. **(2002)**. Nuclear magnetic resonance imaging for studies of flow and transport in porous media. *Environ Qual.* 31: 477-486.
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. **(2000)**. Resolução nº 273 de 29 de novembro 2000. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res27300.html>
- CORSEUIL, H, X, & Fernandes, M. **(1999)**. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.4, n.1 e 2, p. 71-75.
- CORSEUIL, H. X., Kaipper, B, I. A., Fernandes, M. **(2004)**. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Res*, v. 38, p. 1449-1456.
- CORSEUIL, H. X.; Santos, R.F. e Fernandes, M. **(1997)**. Contaminação de aquíferos por derramamento de gasolina e álcool. 19º Congresso de engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu / Pr. 14 – 19 de setembro de 1997.
- CRIMI, M.L. and Siegrist, R. **(2002)**. Geochemical effects on metals following permanganate oxidation of DNAPLs. *Ground Water*. v.41, n 4.
- CUCCO, A.; Umgiesser, G. **(2006)**. Modeling the Venice Lagoon residence time. *Ecological Modelling*, 193(1): 34-51.
- DEHAINI, J. **(2001)**. Detecção da Pluma de Contaminação de Hidrocarbonetos em Subsuperfície pelo Método de Radar de Penetração. 100 f. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- DOMENICO, P. A.; Schwartz, F. W. **(1997)**. Physical and Chemical Hydrogeology. Ed. John Wiley e Sons. 2º ed. 506p
- DORFMAN, L. M.; Adams, G. E. **(1973)**. Reactivity of the hidroxil radical in aqueous solution, Rep. No. NSRDS-NBS-46, National Bureau of Standards, Washington, DC.
- EPA - Environmental Protection Agency. **(2004)**. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. (EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007; and EPA 510-R-04-002). <http://www.epa.gov/OUST/pubs/tums.htm>. Acessado em abril, 2006.
- EPA - Environmental Protection Agency, **(2002)**. In-situ chemical oxidation for remediation of contaminated soil and ground water. Ground water currents. Issue nº 37
- EPA - Environmental Protection Agency, **(2006)**. UST Program Fate – Office of Solid Waste and Emergency response. Disponível em: <http://www.epa.gov/oust/pubs/ustfacts.pdf>. Acesso em Janeiro de 2007.
- FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. **(1997)**. Hidrogeologia: Conceitos e aplicações. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE, Capítulo 1. p. 13 – 33.

- FETTER, C. W. (1988). Applied Hydrogeology.. 2 ed. New York: Macmillan Publishing Company.
- FETTER, C. W. (1993). Contaminant Hydrogeology. New York: Macmillan Publishing Company.
- FISCHER, N. M.; Reed, T.; Camrud, D. and Madsen, C. (2001). BTEX/TVPH remediation using an oxygen release compound. Proceedings of the Battelle sponsored sixth international *in-situ* and *on-site* bioremediation symposium, San Diego, California, June 4-7
- FREEZE, R. A. & Cherry, J. A. (1979) - Groundwater. Prentice Hall, Inc. U.S. 604 pp.
- GIBOTTI, M. J. (1999). Subsídios geológico-geotécnicos para a implantação de tanques de armazenagem subterrânea de combustíveis: estudo de caso em um solo da Formação Rio Claro (SP). 95 f. Rio Claro. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
- GLADDEN, L.F.; Alexander, P.; Britton, M.M.; Mantle, M.D.; Sederman, A. J.; Yuen, E.H.L. (2003). *In situ* magnetic resonance measurement of conversion, hydrodynamics and mass transfer during single-and two-phase flow in fixed-bed reactors. *Magnet Reson Imaging*, 21: 213-219.
- GOLDSTEIN, L.; Prasher, S.O. e Ghoshal, S. (2007). Three-dimensional visualization and quantification of non-aqueous phase liquid volumes in natural porous media using a medical X-ray Computed Tomography scanner. *J Contam Hydrol*, 93: 96-110
- GRAMLING, C.M.; Harvey, C.F.; Meigs, L.C. (2002). Reactive Transport in Porous Media: A Comparison of Model Prediction with Laboratory Visualization. *Enviro Sci Technol*, 36:2508-2514.
- GREENBERG, R. S., Andrews, T., Kakarla, P. K. C., Watts, R. J. (1998). In-situ Fenton-Like Oxidation of volatile organics: laboratory, pilot, and full-scale demonstrations. *Remediation*, v.8, n.2, 29-41.
- GUIGUER, N. (2000). Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento. Waterloo Hydrogeologic, Inc. p. 356
- HAAG, W. R.; Yao, C. (1992). Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ Sci Technol*, 26:1005-1013.
- HEERMANN, S. E. & Powers, S. (1998). Modeling the partitioning of BTEX water-reformulated gasoline systems containing ethanol. *J Contam Hydrol*, v.34, p. 315-341.
- HUANG, W. E.; Smith, C. C.; Lerner, D. N.; Thornton, S. F.; Oram, A. (2002). Physical modeling of solute transport in porous media: evaluation of an imaging technique using UV excited fluorescent dye. *Water Res*, 36: 1843-1853.
- HULING, S. G.; Weaver, J. W. (1996). Dense nonaqueous phase liquids. In: Boulding, J. R. (Ed.), EPA Environmental Engineering Sourcebook. Ann Arbor Sci. Publ., Chelsea, MI, p. 73-103
- IARC. (1982). Monographs, v. 29, p. 93.
- JARDIM, W. F. & TEIXEIRA, C. P. A. B. (2007). Relatório referente à 6 campanhas de injeção de Fentox[®] com injeção pressurizada no posto Nova Dimensão. 46 p
- KAO, C. M., Prosser, J. (2001). Evaluation of natural attenuation rate at gasoline spill site. *J Hazar Materials*, B82, 275-289.
- KHALILI, A.; Basu, A.J.; Pietrzyk, (1998). Flow visualization in porous media via Positron Emission Tomography. *Phys Fluids*, 10: 1031-1033.

- LEUNG, S.W., Watts, R.J. and Miller, G.C. (1992). Degradation of perchloroethylene by Fenton's reagent: speciation and pathway. *J Environ Qual*, v. 21, p. 377-381.
- MANOEL FILHO, J. (1997). Água Subterrânea: Histórico e Importância. In: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. Hidrogeologia: Conceitos e aplicações. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE.
- MOREIRA-NODERMANN, L.M. (1987). A Geoquímica e o meio ambiente. *Geochimica Brasiliensis*, v.1,n.1, p.89-107
- MS – Ministério da Saúde. (2004). Portaria MS nº 518/2004. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf
- MURPHY, P., Murphy, W.J., Boegli, M., Price, K. and Moddy, C.D. (1989). A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environ Sci Technol*, v. 23, p. 166-169.
- NOGUEIRA, R. F. P.; Trovo, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D. (2007). Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n.2, p.400-408.
- OSWALD, S.; Kinzelbach, W.; Greiner, A.; Brix, G. (1997). Observation of flow and transport processes in artificial porous media via magnetic resonance imaging in three dimensions. *Geoderma*, 80: 417-429.
- RAVIKUMAR, J.X. and Gurol, M.D. (1994). Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environ Sci Technol.*, v. 28, p. 394-400.
- SALOMÃO, F. X. T.; ANTUNES, F. S. (1998). Solos em pedologia. In: OLIVEIRA, A.M.S; BRITO, S.N.A. (Editores). Geologia de Engenharia. 1 ed. São Paulo: associação brasileira de geologia de engenharia, p.87 – 99.
- SÁNCHEZ, L. E. A. (1998). Desativação de Empreendimentos Industriais: Um estudo sobre o passivo ambiental. 178 f. Tese de Livre Docência, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- SILVA, D.L.; Brunner, G. (2006). Desorption of heavy metals from ion exchange resin with water and carbon dioxide. *Braz. J. Chem. Eng.* v. 2, n. 2
- SILVA, J. A. F. (2001). Áreas Potencialmente Impactadas por Hidrocarbonetos de Petróleo. Caracterização, Diagnóstico e Proposições para Saneamento Ambiental: Estudo de Caso.. 58 f. Exame de Qualificação - Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
- SILVA, R. L. B.; Barra, C. M.; Monteiro, T. C. N.; Brilhante, O. M. (2002). Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Br. *Caderno de Saúde Pública*, v.18, n.6
- SILVA, V.L.M.M.; Gomesy, W.C. e Alsinaz, O.L.S. (2007). Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2, n. 1, p.27-32
- TEIXEIRA, C.P.A.B & Jardim, W.F. (2004). Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Série Cadernos temáticos: <http://lqa.igq.unicamp.br>. Acessado em julho de 2007
- TIBURTIUS, E. R. L., Peralta-Zamora, P. (2004). Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, V. 27, n 3, p. 441-446.

- VAN AS, H.; Van Dusschoten, D. **(1997)**. NMR methods for imaging of transport processes in micro-porous systems. *Geoderma*, 80: 389-403.
- ZINN, B.; Meigs, L.C.; Harvey, C.F.; Haggerty, R.; Peplinski, W.J.; Von Schweri. **(2004)**. Experimental visualization of solute transport and mass transfer processes in two-dimensional conductivity fields with connected regions of high conductivity. *Environ Sci Technol*, 38(14): 3916-3926.
- WALLING, C.; Johnson, R. A. **(1975)**. Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side-chain cleavage of aromatics. *J. Am. Chem. Soc.*, 97:363-367.
- WATTS, R. J.; Teel, A. L. **(2005)**. Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H₂O₂ propagations-CHP) for in-situ soil and groundwater remediation. *J Environ Eng* v. 131 n. 4
- WATTS, R. J.; Haller, D. R., Jones, A. P., Teel, A. L. **(2000)**. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *J Hazard Mater*, B76, 73-89.