

XI SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE

TRANSPORTE REATIVO DO NAFTALENO EM SOLOS URBANOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE, PE⁽¹⁾

André I. Carmo²; Antônio C. D. Antonino³; Jean M.F. Martins⁴; Valdinete L. Silva⁵; Marie C. Morel⁶ & Jean P. Gaudet⁷

RESUMO - A contaminação de solos na Região Metropolitana da Cidade do Recife, PE decorrente de vazamento em postos de gasolina tem acontecido, principalmente quando os postos de gasolina são mais antigos e quando não há monitoramento adequado das condições dos tanques de armazenamento. Neste sentido foi estudada a situação de três solos desta região com o objetivo de compreender os mecanismos envolvidos na sorção e no transporte do Naftaleno, um dos componentes dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs) dos combustíveis de petróleo. Foram realizados ensaios de transporte em colunas de solo deformado, em laboratório. Os ensaios de transporte com o Naftaleno foram realizados na vazão de $0,45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e na concentração de 20 mg L^{-1} . As variáveis hidrodispersivas foram obtidas pelo ajuste do modelo convecção dispersão (CDE) às curvas de eluição do Naftaleno por intermédio do programa CXTFIT 2.0. O solo Franco Arenoso foi o mais dispersivo dos três solos e o menos reativo ao Naftaleno, ou seja, foi o solo que apresentou a maior susceptibilidade à contaminação a esse composto. O solo Areia Franca foi o mais reativo ao Naftaleno, tendo apresentado assim, um bom potencial de adsorção, dentre os solos estudados. O modelo CDE representou adequadamente os dados experimentais das curvas de eluição do Naftaleno. Os resultados obtidos evidenciaram que o Naftaleno, no solo Franco Arenoso, ofereceu um risco real de contaminação das águas subterrâneas da Região Metropolitana do Recife, PE.

ABSTRACT - Soil contamination in the metropolitan region of the city of Recife (PE, Brazil) due to the leak of gas stations happens especially in old gas stations and when there are inadequate storage conditions (tank corrosion). In this context we studied the situation of three soils (a sandy loam soil, a sandy clay loam and a silt loam) of this region to study the conditions of transport of model constituents of gasoline, the polyaromatic hydrocarbon naphthalene. Assays for transport with the Naphthalene were performed at flow rate of $0.45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and the concentration of 20 mg L^{-1} . Hydrodispersives variables were obtained by fitting the convection dispersion (CDE) model for the Naphthalene experimental elution curves with the program CXTFIT 2.0. Sandy loam soil was the most dispersive of the three soils and less reactive to Naphthalene, in other words, was the soil showed a higher susceptibility to contamination to this compound., Sandy clay loam was the more reactive Naphthalene, presenting thus a large potential for adsorption. The CDE model represented properly the experimental data of the Naphthalene elution curves. The sandy loam soil, offered a real risk of Naphthalene contamination of groundwater in the Metropolitan Region of Recife, PE.

Palavras-Chave: Naftaleno, curva de eluição, modelo CDE.

1) Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Bolsista da FACEPE.

2) Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, PROTEN-UFPE. Fone: (81) 2126-8000, E-mail: andreinaciocarmo@yahoo.com.br

3) Professor Associado, Departamento de Energia Nuclear, DEN-CTG-UFPE. Av. Prof. Luiz Freire 1000 - Cid. Universitária, CEP 50740-540 Recife (PE). Bolsista do CNPq. Fone: (81) 2126-8000, E-mail: acda@ufpe.br

- 4) Pesquisador CNRS, Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, LTHE-CNRS, Université Grenoble I, Cedex 09, França. Fone : + 33 (0) 4-76-63-56-04, E-mail: jean.martins@ujf-grenoble.fr
- 5) Professora Titular, Departamento de Engenharia Química/UFPE. Cidade Universitária, Recife, PE, CEP: 50.740-540. Fone (81) 2126-8711. Bolsista do CNPq. E-mail: leaq_val@yahoo.com.br
- 6) Professora CNAM, Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, LTHE-CNRS, Université Grenoble I, Cedex 09, França. Fone : + 33 (0) 4-76-63-56-04, E-mail: marie-christine.morel@ujf-grenoble.fr
- 7) Pesquisador Université Grenoble, Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, LTHE-CNRS, Université Grenoble I, Cedex 09, França. Fone : + 33 (0) 4-76-63-56-04, E-mail: jean-paul.gaudet@ujf-grenoble.fr

INTRODUÇÃO

A contaminação dos solos por derivados de petróleo tem sido um sério problema em países em desenvolvimento. A escala de perigo imposta no ambiente natural por esses contaminantes depende da superfície da área contaminada, da composição química dos hidrocarbonetos e da profundidade na qual ocorre a contaminação (Wolicka et al. 2009).

Dentre os hidrocarbonetos potencialmente perigosos para a saúde humana, destaca-se o grupo dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs), que são compostos constituídos por dois ou mais anéis aromáticos, potencialmente cancerígenos e altamente resistentes a biodegradação, permanecendo assim, por longos períodos no ambiente. (Hollosi et al. 2011; Yan et al. 2009).

Os HPAs são introduzidos no ambiente por meio de várias rotas e estão presentes em vários ambientes, tais como na atmosfera (Qi et al. 2001), na água (Zhou & Maskou, 2003), nos solos (Mielke et al. 2001) e nos sedimentos (Mccready et al. 2000). Esses compostos são derivados principalmente da combustão incompleta de combustíveis fósseis, da queima da vegetação e de outros materiais orgânicos. Os HPAs incluem um largo grupo de diversas substâncias, formadas por dois ou mais anéis aromáticos condensados e arrançados na forma de complexas estruturas (Ruiz et al. 2011).

Nos centros urbanos, grandes quantidades de HPAs solúveis em água, como o naftaleno, podem ser transportados em direção ao lençol freático, promovendo a contaminação e deterioração dos aquíferos subterrâneos (Smith et al. 2003). Ainda são poucas as pesquisas sobre o transporte desse contaminante em solos urbanos (Schwarz et al. 2011; Motelay-Massei et al. 2007; Lee et al. 2002), sendo este estudo de fundamental importância para o entendimento prévio dos processos e dos mecanismos físicos envolvidos no destino e no transporte do naftaleno nos solos urbanos com o intuito de prevenir a contaminação dos aquíferos subterrâneos existentes.

O presente estudo teve como objetivo avaliar o transporte do naftaleno (HPA mais solúvel em água), em três solos urbanos, com diferentes classes texturais, localizados próximos de postos de abastecimento de combustíveis da região Metropolitana do Recife-PE no Nordeste do Brasil, visto que nessa região, os setores de refino e distribuição de derivados de petróleo vêm crescendo de forma significativa.

MATERIAL E MÉTODOS

Os solos

Os solos foram coletados em 2 sítios localizados na região Metropolitana do Recife, PE. O clima da região é, de acordo com a classificação de Köppen, As', tropical, com chuvas de outono-inverno, com temperatura média do ar de 25 °C e uma precipitação pluvial anual de 1500 mm (Andrade, 2007).

O sítio 1, localiza-se ao lado do posto de combustível da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE (8° 03' 20.42" SUL e 34° 57' 19.98" OESTE), e o sítio 2 ao lado de um posto de combustível da av. General Polidoro, em Recife, PE (8° 02' 31.14" SUL e 34° 56' 36.86" OESTE) sendo encontrados nesse sítio, dois perfis (A e B).

As amostras de solo foram coletadas na camada de 0–20 cm para os sítios 1 e 2 (perfil A), e na camada de 20-80 cm para o sítio 2 (perfil B). Após a coleta, os solos foram secos ao ar, destorroados e passados em peneira de 2 mm; e em seguida foram armazenados em temperatura ambiente. A análise granulométrica foi realizada utilizando-se o método da pipeta. As frações de argila e de silte foram determinadas por sedimentação, após dispersão com hexametáfosfato de sódio por agitação mecânica; a fração areia foi obtida por peneiramento (Loveland & Whalley, 1991).

As análises químicas dos solos foram realizadas de acordo com o método da Embrapa (Embrapa, 1997). A capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada utilizando o método do acetato de sódio/acetato de amônio (Chapman, 1965).

As análises mineralógicas foram feitas baseadas na metodologia de Jackson (1986) com o objetivo de determinar qualitativamente os minerais presentes na fração argila pela técnica de difratometria de raios-x.

Naftaleno

O naftaleno é um hidrocarboneto aromático policíclico, presente na composição química dos derivados de petróleo, especialmente na gasolina e no diesel. É utilizado comercialmente como matéria-prima de produtos utilizados na fabricação de cloreto de polivinila (PVC) e inseticidas. As características químicas do naftaleno são: massa molecular de 128 g mol⁻¹, fórmula molecular C₁₀H₈, ponto de fusão 80,35 °C, ponto de ebulição 218 °C, densidade de 1,16 g mL⁻¹ e solubilidade em água de 3,17.10⁻⁴ µg L⁻¹. O naftaleno é uma molécula hidrofóbica, constituída por dois anéis aromáticos condensados. O naftaleno utilizado foi obtido da Sigma Aldrich (França) com 99,8% de pureza.

Preparação da solução estoque de naftaleno

A solução estoque de naftaleno foi preparada a partir da pesagem de 100 mg de naftaleno sólido, de altíssima pureza, em uma balança de alta precisão, sendo em seguida diluído em 100 ml de metanol, em virtude da sua baixa solubilidade em água, obtendo-se uma solução final de 1 g L^{-1} .

Após a dissolução em metanol, 20 ml da solução de naftaleno a 1 g L^{-1} foi transferido para um balão de 1.000 ml, obtendo-se assim, uma solução estoque com concentração final de 20 mg l^{-1} .

Quantificação do naftaleno

O naftaleno foi quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando a metodologia descrita por Martins & Mermoud (1998) em um cromatógrafo, modelo SHIMADZU 2000, localizado no Laboratoire d'étude des Transferts em Hydrologie et Environnement (LTHE) na cidade de Grenoble – França. As amostras foram centrifugadas a 5.000 rpm por 10 min. Em seguida foi realizada a análise quantitativa do sobrenadante ($10 \mu\text{L}$) utilizando uma coluna C18 (SUPELCO, $25\text{cm} \times 4,6 \text{ mm}$, $5\mu\text{m}$), operando com a seguinte condição cromatográfica: 90% Metanol e 10% água, vazão de 1 ml min^{-1} e detecção a 267 nm.

Curva de calibração do naftaleno no CLAE

A curva de calibração foi preparada a partir de uma solução mãe de naftaleno de alta pureza com concentração de 1000 mg.L^{-1} . A curva foi construída para as concentrações de 1; 2,5; 5,0; 10; 15 e 20 mg.L^{-1} .

Dispositivo experimental

Os ensaios de transporte seguiram o protocolo experimental adotado por Carmo et al. (2010) e Milfont et al. (2008). O dispositivo experimental utilizado para o estudo de transferência de solutos sob condição de saturação foi composto por colunas de solo em vidro com 5 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro interno; uma bomba peristáltica; um coletor de frações; um condutivímetro digital para leitura das medidas de condutividade elétrica das soluções de KBr no efluente; capilares de teflon flexíveis com 2 mm de diâmetro interno; e balanças digitais para determinação da massa de solução deslocadora aplicada nas colunas de solo.

O acondicionamento do solo na coluna foi feito em camadas de aproximadamente 1 cm levemente compactadas até que atingisse a massa específica aparente encontrada no campo para cada solo. Após a montagem, as colunas foram saturadas com solução iônica de CaCl_2 na concentração de $5,5 \text{ g L}^{-1}$, próxima à da solução do solo, para que os coloides das amostras de solo

não sofressem desestabilização comprometendo a permeabilidade devido à diminuição da força iônica (Johnson et al. 1996).

Os ensaios consistiram em deslocar através de uma bomba peristáltica conectada à parte superior da coluna, certo volume de líquido V_0 que ocupou o espaço poroso contido em uma coluna de solo, por meio de uma solução contendo o soluto (traçador ou soluto interativo) de concentração C_0 , a uma velocidade aparente média v , tendo os efluentes da solução, coletados na base da coluna, através de um coletor de frações.

O soluto tende a se difundir ao mesmo tempo em que se infiltra a velocidades variáveis, através dos poros do solo, originando a formação de uma zona de mistura característica do estado de dispersão do soluto.

Seguiu-se a progressão do avanço do soluto, medindo-se a concentração C do efluente no curso do tempo. A evolução da razão C/C_0 em função do número de volumes de poros do efluente coletado forneceu a curva de eluição do soluto.

No ensaios com KBr para determinação dos parâmetros hidrodinâmicos e hidrodispersivos dos três solos, foram utilizados os fluxos de 0,2; 0,45 e 0,7 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, enquanto que nos ensaios para determinação da reatividade do naftaleno nos referidos solos, utilizou-se apenas o fluxo de 0,45 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ (correspondente a uma precipitação média de 86 mm na Região Metropolitana do Recife, PE) e a concentração de 20 mg L^{-1} de naftaleno, correspondente à aproximadamente 65% da solubilidade máxima em água para evitar erros por precipitação desse composto.

As amostras do efluente foram coletadas em tubos de vidro para evitar perdas por adsorção e os coletores de fração foram colocados dentro de um freezer a 0 °C para baixar a pressão do vapor do naftaleno, limitando com isso perdas por volatilização.

A determinação dos parâmetros hidrodispersivos dos solos foi realizada utilizando-se o programa CXTFIT 2.0 desenvolvido por Parker & van Genuchten (1984) que utiliza o método de otimização não linear dos mínimos quadrados na estimativa dos parâmetros de transporte de água e solutos.

Modelagem matemática dos principais fenômenos observados

A descrição da passagem de um soluto dentro do meio poroso em uma coluna de solo (deslocamento unidirecional) se faz tradicionalmente utilizando a forma diferencial da lei de conservação de massa (Milfont et al. 2008).

Modelo CDE

A equação de convecção-dispersão (CDE) para o transporte unidimensional de solutos reativos, sujeitos à adsorção, degradação de primeira ordem, produção de ordem zero, num solo homogêneo e indeformável é dada por:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

em que: C - concentração do soluto, expressa em massa de soluto por volume de solução [ML^{-3}], z - coordenada espacial [L], t - tempo [T], P - número de Peclet [1] e R - fator de retardamento [1].

As condições de contorno para a equação (1) foram:

- Condição inicial:

$$C(z, 0) = 0 \quad (2)$$

- Condição de contorno inferior:

$$\frac{\partial C}{\partial z}(\infty, t) = 0 \quad (3)$$

- Condição de contorno superior:

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial C}{\partial z} + C = \begin{cases} C_0 & 0 < t \leq t_0 \\ 0 & t > t_0 \end{cases} \quad (4)$$

em que: C_0 - concentração do soluto na solução deslocadora (M L^{-3}), t - tempo (T) e t_0 - tempo de aplicação da solução deslocadora [T].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio granulométrico

Na tabela 1, encontram-se a distribuição e classificação textural dos três solos, de acordo com o diagrama triangular das classes texturais do solo (USDA).

Tabela 1 – Distribuição textural dos solos nos três sítios

%	Sítio 1	Sítio 2 (perfil A)	Sítio 2 (perfil B)
Argila	10,55	16,41	28,16
Silte	32,83	7,03	56,31
Areia	56,62	76,55	15,53
Textura	Franco Arenoso	Areia Franca	Franco Siltoso

De acordo com os resultados da distribuição textural do solo do sítio 1 (tabela 1), constata-se que este classifica-se como Franco Arenoso.

Já os solos localizados no sítio 2 (perfis A e B), apresentaram uma grande diferença na distribuição textural, sendo a amostra de solo do perfil A, classificada como Areia Franca e o solo do perfil B, como Franco Siltoso.

Análises Mineralógicas

Os resultados das análises mineralógicas e químicas dos três solos encontram-se na tabela 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2 – Composição mineralógica dos três solos

Solo	Composição Mineralógica
Franco Arenoso	Vermiculita, ilita, Caulinita e feldspato
Areia Franca	Caulinita, Quartzo e Goethita
Franco Siltoso	Esmeclita, Vermiculita, ilita e Caulinita

Análises Químicas

Tabela 3 – Análises químicas de cada camada dos dois solos em estudo

Solo	pH _{H2O}	pH _{KCl}	H ⁺ + Al ³⁺	Ca	Mg	K	Na	S	T	V	PST	RAS	CE	P	N	C.O.T
				-----cmolc.dm ³ -----						%	%		μS.cm ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	g.Kg ⁻¹	g.Kg ⁻¹
Franco Arenoso	6,44	4,90	2,28	1,15	1	0,22	0,29	4,9	7,22	68,4	4,01	0,27	626	17,13	0,16	10,98
Areia Franca	7,23	6,64	1,01	0,15	0,85	0,12	0,27	2,4	3,41	70,3	7,91	0,38	1178	0,77	0,15	8,88
Franco Siltoso	7,14	5,63	2,24	2,05	1,65	0,65	0,44	7,0	9,28	75,8	4,74	0,32	849	50,37	0,11	5,70

S = Soma de bases; T = CTC potencial ; V = Percentual de saturação por bases; PST = Percentual de sódio trocável; RAS = Razão de adsorção de sódio; C.E = Condutividade elétrica do extrato de saturação; C.O.T = Carbono orgânico Total

Na tabela 3, observa-se pela diferença entre o pH em KCl e em água, que a carga líquida em todas as amostras é negativa. Isto é condizente com os resultados mineralógicos (tabela 2) dos solos Franco Arenoso e Franco Siltoso, visto que a maioria dos minerais encontrados nessas amostras é do tipo 2:1 expansivo, com exceção do solo Areia Franca, ou seja, são solos que ainda estão sofrendo o processo de intemperização, prevalecendo dessa forma principalmente os argilominerais expansivos esmectita e vermiculita.

É importante ressaltar que nestas amostras com minerais 2:1 expansivos, por possuírem uma carga permanente negativa apresentam uma elevada capacidade de troca de cátions como observado na tabela 3. Já o solo Areia Franca, por apresentar minerais do tipo 1:1, apresenta uma baixa CTC e cargas variáveis dependentes de pH.

Observa-se ainda que o solo Areia Franca apresenta um comportamento químico, físico e mineralógico, diferenciado em relação as demais, provavelmente por ter sido importado de outras áreas/regiões para fins de aterro. Este fato é constatado principalmente pela sua mineralogia diferenciada, onde prevalece apenas a caulinita e óxidos de ferro (goethita). Além disso, este solo apresenta um elevado percentual de sódio trocável (PST) que o classifica como solódico (6-15% de sódio), diferentemente do solo Franco Siltoso que apresentou valores baixos de PST classificando-o como não sódicos, sendo este provavelmente o solo original dessa região. Esta última afirmação pode ser feita também para o solo Franco Arenoso.

De forma geral, os três solos estudados apresentaram uma boa saturação por bases, podendo os mesmos ser classificados como eutróficos (>50%). Em relação à condutividade elétrica (C.E), verifica-se que todos os solos apresentaram uma C.E mediana, e conforme os valores encontrados

de RAS pode-se constatar que esse fato não foi devido a presença do sódio, mas provavelmente a outros cátions como H^+ e Al^{3+} , uma vez que de forma geral, todos os solos apresentaram um baixo somatório de bases (S) e consequentemente uma baixa CTC potencial (T).

Em relação ao conteúdo de matéria orgânica total, verificou-se que o solo Franco Arenoso apresentou os maiores teores, principalmente devido à deposição e decomposição de resíduos orgânicos. Como muitas estruturas da matéria orgânica não apresentam cargas elétricas, essas estruturas não iônicas podem reagir fortemente com partes não carregadas de compostos orgânicos, como o naftaleno, através de interações do tipo van der Waals (Sposito, 1989).

Vale ressaltar ainda que como a matéria orgânica tem acentuado efeito sobre a fertilidade do solo, pois ela é a fonte natural de fósforo e nitrogênio, verificou-se uma maior concentração de fósforo no solo Franco Arenoso. Já no solo Franco Siltoso, foi encontrada uma elevada concentração de fósforo e uma baixíssima concentração desse elemento no solo Areia Franca, ratificando a tese desse solo ser proveniente de outra região.

Em relação ao ânion nitrato, foi verificada uma maior concentração no solo Franco Arenoso e praticamente a mesma concentração nos solos Areia Franca e Franco Siltoso.

Caracterização hidrodinâmica com KBr

Condições experimentais

Os valores das variáveis determinadas experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do KBr são apresentados tabela 4.

Tabela 4 - Condições experimentais para os ensaios de deslocamento miscível do KBr nos três solos nas vazões de 0,2; 0,45 e 0,7 $cm^3 min^{-1}$.

Solo	ρ_s ($g cm^{-3}$)	V_p (cm^3)	θ_s ($cm^3 cm^{-3}$)	q ($cm h^{-1}$)	V_{exp} ($cm h^{-1}$)	T_0 (h)		
						Q = 0,2 ($cm^3 min^{-1}$)	Q = 0,45 ($cm^3 min^{-1}$)	Q = 0,7 ($cm^3 min^{-1}$)
Franco Arenoso	1,43	11,72	0,44	4,70	10,44	0.97	0.43	0.27
Areia Franca	1,32	12,87	0,48	4,70	10,00	1.07	0.47	0.30
Franco Siltoso	1,37	13,42	0,49	4,69	10,00	1.11	0.49	0.31

ρ_s – massa específica do solo; V_p - Volume de poros; θ_s – umidade volumétrica; q – densidade de fluxo de Darcy; V_{exp} – Velocidade média da água nos poros obtida experimentalmente; T_0 - tempo de aplicação do pulso; Q - Vazão

Na figura 1 são apresentadas as curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas com os solos Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso, saturadas nas vazões de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min⁻¹ e com a concentração de 1 g L⁻¹ de KBr.

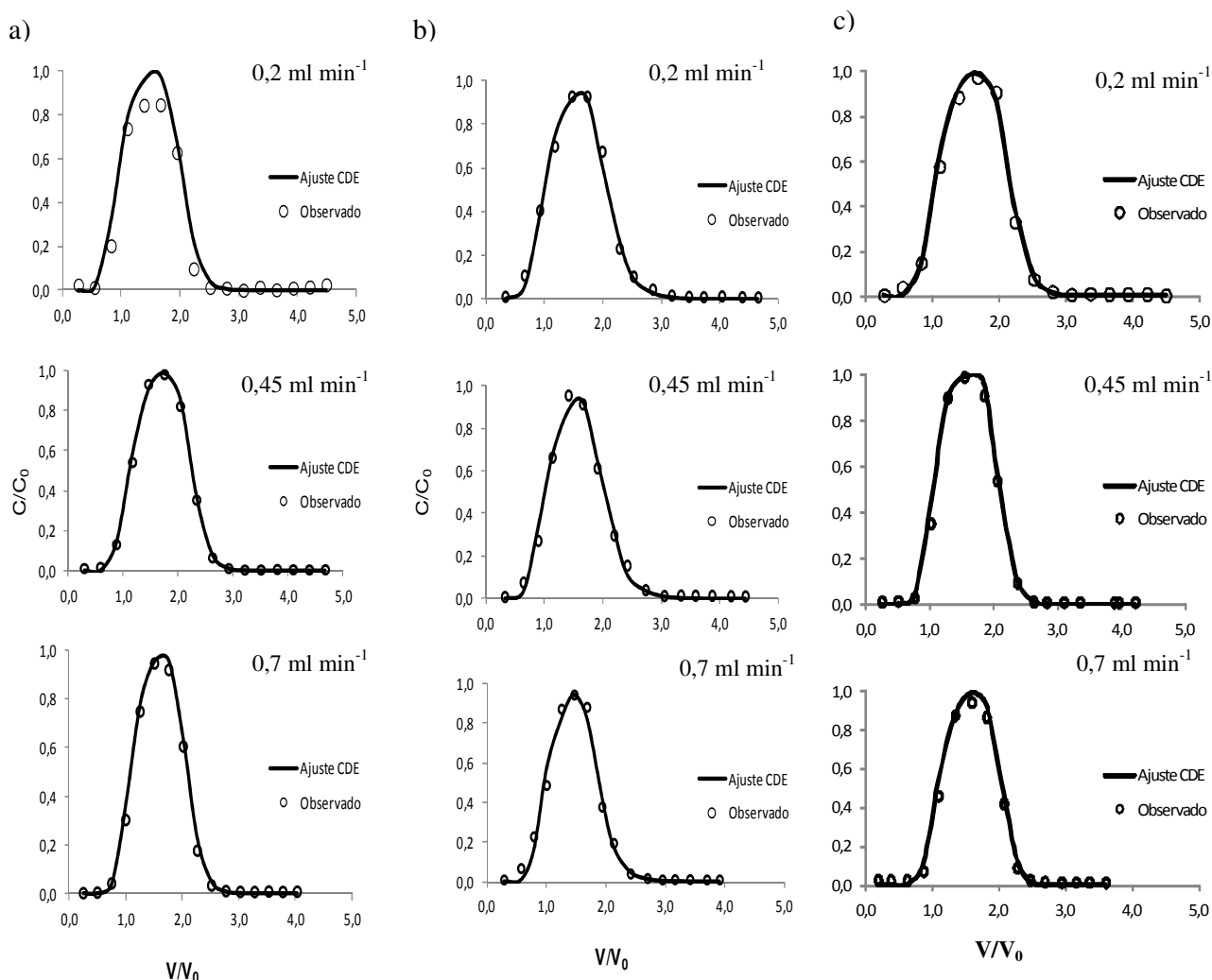


Figura 1 – Curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo Franco Arenoso (a), Areia Franca (b) e solo Franco Siltoso (c), na vazão de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min⁻¹ e na concentração de 1 g L⁻¹

Na figura 1 podem ser observados os bons ajustes feitos pelo modelo CDE aos pontos da curva de eluição do KBr nos três solos, nas vazões de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min⁻¹. Ajustes esses que são confirmados pelos bons valores de r^2 presentes na tabela 5 que apresentaram coeficientes de determinação de 99%.

Observa-se ainda na figura 1 que em todos os ensaios além de ter ocorrido uma simetria no trecho ascendente e descendente de cada uma das curvas, também as curvas de eluição e as curvas

ajustadas pelo modelo CDE passaram pelo ponto (0,5 C/C₀; 1,0 V/V₀), confirmando a boa qualidade do KBr como traçador químico, estando esses resultados de acordo com os trabalhos de Carmo et al. (2010), Milfont et al. (2008), Costa et. al (2006) e Martins & Mermoud (1999).

Propriedades Hidrodinâmicas dos solos

Na tabela 5 se encontram os valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com o KBr na concentração de 1 g L⁻¹, para o solo Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso, na vazão de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min⁻¹.

Tabela 5 – Condições experimentais e parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr para os Solos Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso.

Q (ml min ⁻¹)	v (cm h ⁻¹)	D (cm ² h ⁻¹)	R	r ²	λ (cm)	Pe
Franco Arenoso						
0,2	7,05 ± 0,06	0,72 ± 0,09	1,18	0,94	0,10	48,95
0,45	13,20 ± 0,04	1,42 ± 0,04	1,10	0,99	0,10	46,47
0,7	17,71 ± 0,07	1,82 ± 0,05	1,08	0,99	0,10	48,65
Areia Franca						
0,2	6,28 ± 0,04	1,61 ± 0,07	0,83	0,99	0,25	19,50
0,45	10,52 ± 0,05	2,59 ± 0,06	0,65	0,99	0,24	20,30
0,7	16,43 ± 0,05	4,07 ± 0,07	0,71	0,98	0,24	20,18
Franco Siltoso						
0,2	6,01 ± 0,06	0,41 ± 0,03	1,19	0,99	0,06	73,29
0,45	11,41 ± 0,07	0,76 ± 0,06	1,10	0,99	0,06	75,06
0,7	15,16 ± 0,05	1,00 ± 0,04	1,12	0,98	0,06	75,80

($\bar{x} \pm \sigma$): média ± desvio padrão; Q - vazão; V - velocidade media da água nos poros; D - coeficiente de dispersão hidrodinâmico; R -fator de retardo; λ – Dispersividade., Pe – n° de Péclet

Observando a tabela 5, verifica-se que os valores médios do fator de retardo R, nos solos Franco Arenoso e Franco Siltoso, nas três vazões testadas e na concentração de 1 g L⁻¹, ficaram próximos à unidade, indicando que o KBr não sofreu interações nesses solos (adsorção ou exclusão). No solo Areia Franca, foi constatada uma ligeira adsorção, possivelmente pela presença de óxidos de ferro (goethita) presentes na mineralogia desse solo.

A partir dos valores de D ajustados foi possível determinar nos três solos, a dispersividade, λ a qual é proveniente de uma relação de linear entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmico e a

velocidade média da água nos poros, estando esta propriedade diretamente relacionada com o diâmetro médio das partículas de solo (Milfont et al. 2006).

O solo Areia Franca foi o mais dispersivo dos três solos possivelmente em função de diferenças no tamanho e arranjo de suas partículas, os quais irão induzir a formação de poros largos, favoráveis a uma importante distribuição de velocidades da água.

Em relação ao número de Péclet, Pe é possível verificar na tabela 5 que nos três solos e nas três vazões estudadas, os valores de Pe foram maiores que 10, indicando que o processo predominante de transporte é do tipo convectivo (Novy Quadri, 1993).

Transporte reativo e caracterização hidrodinâmica do naftaleno

Na figura 2 são apresentados os ajustes realizados pelo modelo CDE (utilizando os valores de D obtidos nos ensaios com KBr) e as curvas previstas através dos valores do K_d obtidos em ensaios de batelada, aos pontos das curvas médias de eluição do naftaleno nas colunas do solo Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltooso, na vazão de $0,45 \text{ ml min}^{-1}$ e na concentração de 20 mg L^{-1} .

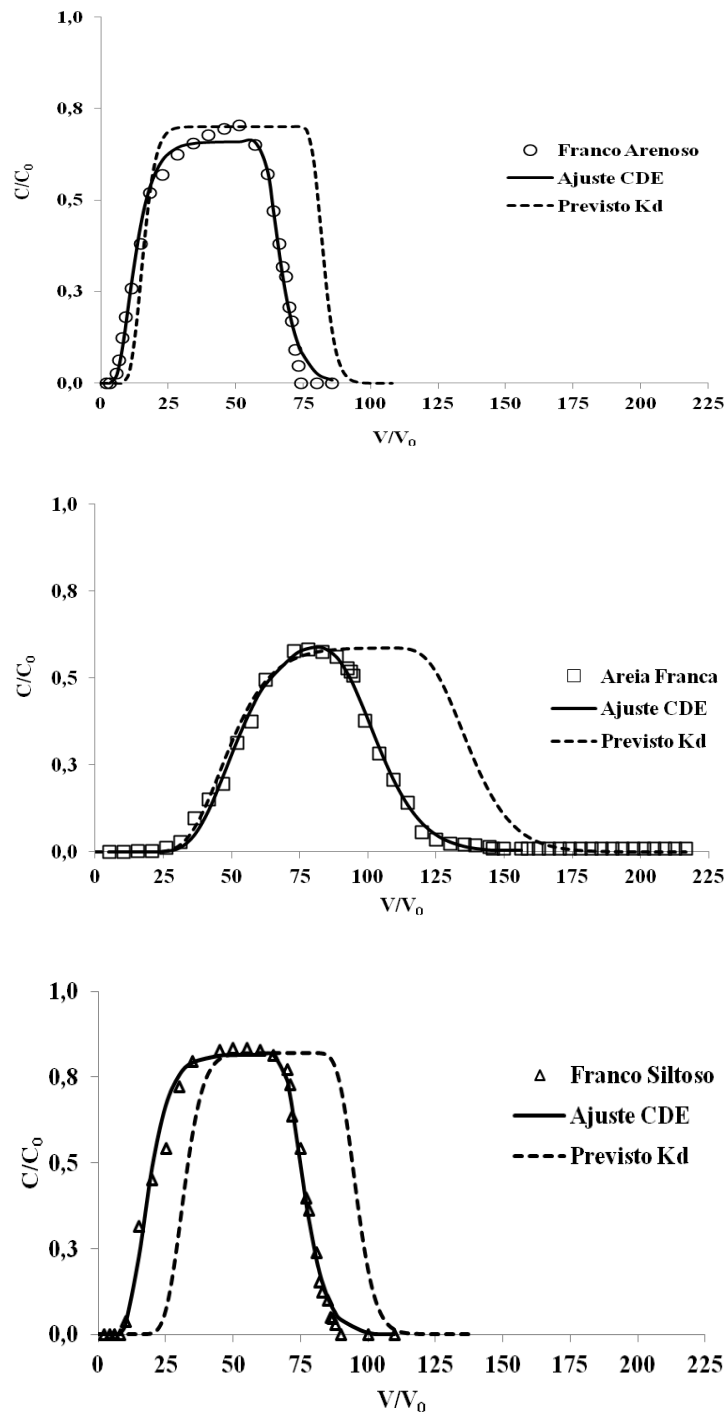


Figura 2 – Curvas médias de eluição do naftaleno ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo Franco Arenoso, Areia Franca e solo Franco Siltoso, na vazão de $0,45 \text{ ml min}^{-1}$ e na concentração de 20 mg L^{-1} .

Na figura 2, verifica-se que o solo Franco Arenoso apresentou um menor tempo de retenção para o naftaleno, enquanto que o solo Areia Franca apresentou o maior.

Ainda na figura 2 verifica-se que o modelo CDE, ajustou-se bem aos pontos das curvas médias de eluição do naftaleno dos três solos, o que é confirmado pelos valores de r^2 presentes na tabela 6 que variaram entre 98 e 99%.

Este aumento no tempo de retenção do naftaleno pode ser motivado pela presença de goethita no referido solo, conforme já demonstrado na literatura (Tunega et al. 2009; Muller et al. 2007) a forte tendência de sorção de compostos hidrofóbicos, como o naftaleno, com os óxidos de ferro, os quais contribuem de forma significativa junto com a matéria orgânica para a retenção do naftaleno no referido solo.

É possível observar ainda na figura 2 as curvas previstas através dos valores de K_d obtidos em ensaios prévios em batelada que de forma geral, segundo os trabalhos de Yamaguchi et al. (2000) e Bouchard, (1999) tendem a superestimar os valores do fator de R, uma vez que previa-se ser encontrados valores de R iguais a 13, 74,6 e 32,3 para os solos Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso. No entanto, foram obtidos valores menores nos ensaios de transporte, conforme pode ser visualizado na tabela 6, uma vez que o tempo de contato é menor nesse tipo de experimento.

É importante ressaltar que a não recuperação total do naftaleno por conta da sorção química irreversível desse composto na matriz do solo, fez com que fosse adotado na previsão da curva de eluição do naftaleno utilizando os valores do K_d no modelo CDE, uma taxa de desaparecimento do naftaleno, por intermédio do termo μ_1 (“taxa de degradação”). Foram adotados para μ_1 os valores de 0,75; 1,7 e 0,4 conforme os dados obtidos experimentalmente para os solos Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso, respectivamente.

Na tabela 6 se encontram os valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com naftaleno na concentração de 20 mg L⁻¹, para o solo Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso, na vazão de 0,45 ml min⁻¹.

Tabela 6 – Valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com naftaleno para o Solo Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso, na vazão de 0,45 ml min⁻¹ e na concentração de 20 mg L⁻¹.

Q (ml min⁻¹)	V (cm h⁻¹)	D (cm² h⁻¹)	R	r²
Franco Arenoso				
0,45	10,44 ± 0,05	4,84 ± 0,02	11,82	0,98
Areia Franca				
0,45	10,00 ± 0,06	0,84 ± 0,01	26,34	0,99
Franco Siltoso				
0,45	10,00 ± 0,05	3,00 ± 0,03	20,94	0,98

($\bar{x} \pm \sigma$): média ± desvio padrão; Q - vazão; V - velocidade média da água nos poros; D - coeficiente de dispersão hidrodinâmico; R – fator de retardo;

Observando a tabela 6, verificou-se que o solo Areia Franca apresentou o maior valor do fator de retardo, ou seja, foi o solo mais reativo, enquanto que o solo Franco Arenoso apresentou o menor valor, estando estes resultados de acordos com os trabalhos de Lee et al. (2002).

Dessa forma, pode-se dizer que o solo Areia Franca, dentre os demais, foi o solo que apresentou o menor risco de contaminação do lençol freático existente nessa região, frente a uma possível contaminação pelo naftaleno, enquanto que o solo Franco Arenoso apresentou o maior risco.

CONCLUSÕES

- 1 - O solo Franco Arenoso foi o mais dispersivo dos três solos e o menos reativo, ou seja, foi o solo que apresentou a maior susceptibilidade à contaminação pelo naftaleno.
- 2 - O solo Areia Franca foi o mais reativo ao naftaleno, tendo apresentado assim, um grande potencial de adsorção ;
- 3 – O modelo CDE apresentou um bom ajuste aos pontos das curvas médias de eluição do traçador (KBr) e do naftaleno;
- 4 – A goethita contribuiu para o aumento na capacidade de sorção do naftaleno no solo Areia Franca.

BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, M.C.O. Pernambuco e o trópico. Rev. Inst. Estud. Bras. 45: 11-20, 2007.
- BOUCHARD, D.C. (1999). *Sorption of vinclozolin and atrazine on four geosorbents*. Journal of Pest Science 55, pp. 1095-1102.
- CAMRO, A.M.; HUNDAL, L.S. & THOMPSON, M.L.(2000). “*Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materias: Application of unit equivalent Freundlich coefficients*” Environmental Science 34, pp.4363-4369.
- CARMO, ANDRÉ I . DO ; ANTONINO, A. C. D. ; M. NETTO, ANDRÉ ; CORRÊA, MARCUS M.(2010). “*Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco*”.Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental 14, pp. 698-704.
- CHAPMAN, H.D. (1965) “Cation-exchange capacity”. In: BLACK, C.A. ed. Methods of soil analysis ”. Madison, American Society of Agronomy, p.891-904.
- COSTA, C. T. F. ; ANTONINO, A. C. D. ; NETTO, A. M. (2006). “*Ensaio de deslocamento de líquido miscível na determinação dos parâmetros hidrodispersivos de um solo aluvial.*”. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, 11, p. 111-122.
- DOUBEN, P. (2003). “*PAHs: An Ecotoxicological Perspective*”. United Kingdom, John Wiley & Sons, 392p.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. (1997). “*Manual de métodos de análise de solos*”. 2.ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA,212 p.
- JOHNSON, P. W. (1996). “*Facilitation of bacterial transport through porous media by changes in solution and surface properties*”. Amercian Chemical Society.
- LEE, J.; HUNDAL, L.S.; HORTON, R. & THOMPSON, M.L. (2002). “*Sorption and transport behaviour of naphthalene in an aggragated soil.*” Journal Environmental Quality 31, pp.1716-1721.

- HOLLOSI, L. & WENZL, T. (2011). “*Development and optimisation of a dopant assisted liquid chromatographic-atmospheric pressure photo ionisation-tandem mass spectrometric method for the determination of 15 + 1 EU priority PAHs in edible oils*”. Journal of Chromatography A, 1218, pp. 23–31.
- LIANG, Y. TSE, M.F. YOUNG, L. & WONG, M.H. (2007). “*Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong*”. Water Research 41, pp.1303–1311.
- LOVELAND, P.J.; WHALLEY, W.R. Particle size analysis. (1991) In: Smith, K.A. Mullis CH.E. ed. “*Soil analysis: physical methods*”. New York, Marcel Dekker, p. 271–328.
- MARTINS, J.M.F.; MERMOUD, A. (1998) “*Sorption and biodegradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems*”. Journal of Contaminant Hydrology. 33, pp. 187-210.
- MCCREADY, S. SLEE, D.J. BIRCH, G.F. & TAYLOR, S. (2000). “*The distribution of polycyclic 12 aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia*” Marine Pollution Bulletin 40, pp.999–1006.
- MIELKEA, H.W.; WANGB, G.; GONZALES, C.R.; LEE, B.; QUACH, V.N. & MIELKEC, P.W. (2001). “*PAH and metal mixtures in New Orleans soils and sediments*” Science Total Environment 281, pp.217-227.
- MOTELAY_MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; TEIL, M.J.; BLANCHARD, M. & CHEVREUIL, M. (2004). “*Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France*” Chemosphere, 55, pp.555-565.
- MÜLLER, S.; TOTSCHKE, K.U.; KÖGEL-KNABER, I. (2007). European. Journal of Soil Science 58, pp.918-931.
- MILFONT, M. L. B. ; ANTONINO, A. C. D. ; MARTINS, J.M.F. ; NETTO, A.M. ; GOUVEIA, E. R. ; CORREA, M. M.(2008). “*Transporte do paclobutrazol em colunas de solos*” Revista Brasileira de Ciência do Solo, 32, pp. 2165-2175.
- MILFONT, M. L. B. ; ANTONINO, A. C. D. ; MARTINS, J.M.F. ; NETTO, A. M. ; CORREA, M. M. (2006). “*Caracterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco*”. Agrária (Recife. Online), 1, pp. 81-87.
- Novy Quadri, M. G. (1993)“*Transferts de solutes dans les sols satures et non satures application au pentachlorophenol*” France, Universite of Grenoble, 204p. Tese Doutorado.
- PARKER, J. C. & VAN GENUCHTEN, M. T. H. (1984). “*Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns*”. Soil Science Society American Journal 48, pp.703-708.

- QI, S.; YAN, J.; ZHANG, G.; FU, J.; SHENG, G.; WANG, Z.; TONG, S.M.; TANG, U.W. & MIN, Y. (2001). “*Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons aerosols and dustfall in Macao*” Environmental Monitoring and Assessment 72, pp.115–127.
- SMITH, J.A.; SHANNON, L.B. & SUSAN, E.B. (2003). “*Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media*”. Journal of Hazardous Materials 96, pp.91–97.
- SPOSITO, G. (1989) “*The Chemistry of soils*”. New York, Oxford University Press, 277p.
- RUIZ, Y.; SUAREZ, P.; ALONSO, A.; LONGO, E.; VILLAVARDE, A. & JUAN, A.S. (2011). “*Environmental quality of mussel farms in the Vigo estuary: Pollution by PAHs, origin and effects on reproduction*”. Environmental Pollution 159, pp.250-265.
- SCHWARZ, K.; GOCHT, T. & GRATHWOHL, P. (2011). “*Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in highly vulnerable karst systems*”. Environmental Pollution 159, pp.133-139.
- TUNEGA, D.; GERZABEK, M; HABERHAUER, G.; TOTSCHE, K. & LISCHKA, H.(2009) Journal of Colloid Interface Science 330, pp.244–249.
- YAMAGUCHI, T. T.G. P.; MOLDRUP, P.; and ROLSTON, D.E. “*Test of HPLC micro-column method for direct measurement of pesticide retardation in soil*”. Soil Foundation 40, pp.143-148.
- YAN, W.; CHI, J.; WANG, Z.; HUANG, W. & ZHANG, G. (2009). “*Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China*”. Environmental Pollution 157, pp.1823–1830.
- YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H.; GOYETTE, D. & SYLVESTRE, S. (2002). “*PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition*” Organic Geochemistry 33, pp.489–515.
- ZHOU, J.L. & MASKAOUI, K. (2003) “*Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China*”. Environmental Pollution 121, pp.269–281.
- WOLICKA, D.; SUSZEK, A.; BORKOWSKI, A. & BIELECKA, A. (2009). “*Application of aerobic microorganisms in bioremediation in situ of soil contaminated by petroleum products*”. Bioresource Technology 100, pp.3221–227.