

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES**

**SORÇÃO E TRANSPORTE REATIVO DO NAFTALENO EM SOLOS URBANOS DA
REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE, PE**

ANDRÉ INÁCIO DO CARMO

RECIFE-PERNAMBUCO-BRASIL

ANDRÉ INÁCIO DO CARMO

**SORÇÃO E TRANSPORTE REATIVO DO NAFTALENO EM SOLOS URBANOS DA
REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE, PE**

**Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em
Tecnologias Energéticas e
Nucleares, da Universidade
Federal de Pernambuco, para
obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de
Concentração: Aplicação de
Radioisótopos/ Física do solo.**

ORIENTADOR: Prof. Dr. ANTÔNIO CELSO DANTAS ANTONINO

C0-ORIENTADORA: Profa. Dr. VALDINETE LINS DA SILVA

RECIFE-PERNAMBUCO-BRASIL

Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

C287s Carmo, André Inácio do.
Sorção e transporte reativo do naftaleno em solos urbanos da região metropolitana do Recife, PE. / André Inácio do Carmo. - Recife: O Autor, 2012.
79 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof^o Dr^o. Antônio Celso Dantas Antonino.
Co-orientadora: Prf^a Dr^a Valdinete Lins da Silva
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2012.
Inclui Referências.

1. Energia Nuclear. 2.Hidrocarboneto Poliaromático. 3. Parâmetros Hidrodispersivos. 4.Modelo CDE. 5.Solos Urbanos – Recife(PE). I. Antonino, Antônio Celso Dantas (Orientador). II. Título.

621.4837 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2012-299

**Sorção e Transporte Reativo do Naftaleno em Solos Urbanos da
Região Metropolitana do Recife, PE**

André Inácio do Carmo

APROVADO EM: 20.06.2012

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antônio Celso Dantas Antonino

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jean Manuel Fonseca Martins - CNRS-FRANÇA/LTHE

Profa. Dra. Ana Paula Silveira Paim - DQF/UFPE

Prof. Dr. Edmilson Santos de Lima - DEC/UFPE

Prof. Dr. Marcus Metri Correa - DTR/UFRPE

Prof. Dr. Antônio Celso Dantas Antonino - DEN/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

Aos meus pais, **Arnaldo Inácio do Carmo e Maria José do Carmo**, por todo apoio carinho e incentivo.

As minhas irmãs e sobrinhos, por todo apoio e carisma.

À **Janise Araújo Sampaio**, por todo seu amor, paciência, entusiasmo e compreensão.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor **Antônio Celso Dantas Antonino**, por todo apoio e orientação em todos os passos deste trabalho, bem como, pela grande amizade, meus sinceros agradecimentos.

À professora **Valdinete Lins da Silva**, pela ótima co-orientação e apoio em cada etapa deste trabalho.

Ao Professor **Jean Martins**, por toda co-orientação, apoio e receptividade no Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement – LTHE, na cidade de Grenoble, França.

À **Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE)**, pela concessão da bolsa de doutorado (Processo N°: 1262-3.07/08).

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)**, pelo apoio financeiro fundamental para realização das atividades do projeto de pesquisa CNPq (Processos N°s: 475574/2009-5, Edital MCT/CNPq 14/2009 - Universal N° 01/2001, 305727/2009-5, 371970/2011-3 e 374299/2011-0).

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**, por intermédio do **Programa de Cooperação Internacional Capes-Cofecub**, pela concessão da bolsa para realização do estágio doutoral pelo período de 12 meses no LTHE, na cidade de Grenoble, França (Processo N°: 677/10 - CAPES/COFECUB).

Aos amigos **Irami, Antônio Cláudio, Edvaldo Miguel, Manuella Gondin, Rodrigo Lustosa, Patrícia Lustosa, Aurelien e Aline** pela amizade e companheirismo.

A todos que fazem o **Departamento de Energia Nuclear** da Universidade Federal de Pernambuco e do **Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement – LTHE**, meus sinceros agradecimentos pela grande receptividade.

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para que este trabalho pudesse ser realizado, o meu muito obrigado.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Geral.....	15
2.2 Específicos.....	15
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1 O solo.....	16
3.1.1 Textura	16
3.1.2 Estrutura.....	17
3.1.3 Variáveis fundamentais.....	18
3.1.4 Equações de transferência de água.....	20
3.1.5 Condutividade hidráulica $k(\theta)$	21
3.2 Transporte de solutos.....	21
3.2.1 Processos físicos de transporte de solutos.....	21
3.3 Equações de transferência de solutos.....	23
3.3.1 Modelo convecção-dispersão (CDE).....	23
3.4 Traçadores.....	24
3.5 Curva de eluição.....	26
3.6 Grandezas adimensionais.....	28
3.6.1 Número de Péclet (Pe).....	28
3.6.2 Fator de retardo (R).....	28
3.6.3 Tempo adimensional (T).....	28
3.6.4 Tempos característicos.....	28
3.7 Resolução das equações de transporte.....	29
3.7.1 Hipóteses.....	29
3.7.2 Condições iniciais e de contorno – Modelo CDE.....	30
3.8 Métodos para a determinação dos parâmetros hidrodispersivos.....	31
3.9 Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs).....	32
3.9.1 Naftaleno.....	33
3.9.2 Fatores que influenciam na sorção e no transporte de HPAs.....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1 Solos	40
4.1.1 Coleta de solos.....	40
4.1.2 Análises físicas, químicas e mineralógicas.....	41
4.1.3 Preparação da solução estoque de Naftaleno	41
4.1.4 Curva de calibração do Naftaleno no cromatógrafo.....	42
4.1.5 Quantificação do Naftaleno	42

4.2 Sorção dos HPAs.....	42
4.2.1 Cinética de adsorção.....	42
4.2.2 Isoterma de adsorção.....	43
4.3 Ensaios de transporte.....;	44
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 Ensaios granulométricos.....	46
5.2 Variáveis experimentais.....	46
5.3 Análises Mineralógicas.....	47
5.4 Análises Químicas.....	47
5.5 Cinéticas de adsorção.....	49
5.6 Isotermas de adsorção.....	53
5.7 Caracterização Hidrodinâmica com KBr.....	54
5.7.1 Parâmetros hidrodinâmicos com KBr.....	58
5.8 Transporte reativo do Naftaleno.....	61
5.8.1 Caracterização Hidrodinâmica com Naftaleno.....	63
6. CONCLUSÕES	66
8. REFERÊNCIAS.....	67

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 01. Diagrama triangular das classes texturais do solo (USDA).....	17
Figura 02. Diagrama esquemático considerando o solo como um sistema trifásico.....	18
Figura 03. Principais tipos de curvas de eluição (NIELSEN & BIGGAR, 1962).....	26
Figura 04. Vista aérea dos locais de coleta de solos na Região Metropolitana de Recife	40
Figura 05. Vista dos perfis de solo do sítio 1 e dos sítio 2 (Perfis A e B).....	40
Figura 06. Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Franco Arenoso na presença da matéria orgânica.	49
Figura 07. Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Franco Arenoso na ausência da matéria orgânica.....	49
Figura 08. Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Areia Franca na presença da matéria orgânica.....	50
Figura 09. Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Areia Franca na ausência da matéria orgânica.....	50
Figura 10. Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Franco Siltoso na presença da matéria orgânica.....	51
Figura 11. Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Franco Siltoso na ausência da matéria orgânica.....	51
Figura 12. Isoterma de adsorção do Naftaleno para os solos Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso na presença da matéria orgânica.....	52
Figura 13. Isoterma de adsorção do Naftaleno para os solos Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso na ausência da matéria orgânica.....	53
Figura 14. Curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo Franco Arenoso com M.O e sem M.O nas vazões de 0,2; 0, 45 e	54

	0,7 ml min ⁻¹ e na concentração de 1g L ⁻¹ de KBr.....	
Figura 15.	Curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo Areia Franca com M.O e sem M.O nas vazões de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min ⁻¹ e na concentração de 1g L ⁻¹ de KBr.....	55
Figura 16.	Curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo Franco Siltoso com M.O e sem M.O nas vazões de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min ⁻¹ e na concentração de 1g L ⁻¹ de KBr.....	56
Figura 17.	Gráfico médio da relação entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmico e a velocidade meia da água nos poros para o solo Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso na presença da matéria orgânica.....	59
Figura 18.	Gráfico médio da relação entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmico e a velocidade meia da água nos poros para o solo Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso na ausência da matéria orgânica.....	59
Figura 19	Curvas médias de eluição do Naftaleno nas colunas do solo Franco Arenoso (a), Areia Franca (b) e Franco Siltoso (c) com e sem matéria orgânica, na vazão de 0,45 ml min ⁻¹ e na concentração de 20 mg L ⁻¹ de Naftaleno.....	61
Figura 20	Curvas médias de eluição do Naftaleno ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo Franco Arenoso com M.O (a), sem M.O (d); Areia Franca com M.O (b) e sem M.O (e) e solo Franco Siltoso com M.O (c) e sem M.O (f), na vazão de 0,45 ml min ⁻¹ e na concentração de 20 mg L ⁻¹ de Naftaleno.....	62

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 01. Parâmetros adimensionais para modelo de equilíbrio CDE.....	32
Tabela 02. Propriedades físico-químicas dos 17 HPAs prioritários.....	34
Tabela 03. Distribuição textural dos solos nos três sítios.....	46
Tabela 04. Variáveis experimentais para os ensaios de deslocamento miscível do KBr e do Naftaleno nos três solos na vazão de $0,45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	46
Tabela 05. Composição mineralógica dos três solos.....	47
Tabela 06. Análises químicas de cada camada dos dois solos em estudo.....	47
Tabela 07. Valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr para o Solo Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso por vazão e na concentração de 1 g L^{-1} , na presença de matéria orgânica	57
Tabela 08. Valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr para o Solo Franco Arenoso, Areia Franca e Franco Siltoso por vazão e na concentração de 1 g L^{-1} , na ausência de matéria orgânica	58
Tabela 09. 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 com matéria orgânica na vazão de $0,45 \text{ ml min}^{-1}$ e na concentração de 20 mg L^{-1}	63
Tabela 10. 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 sem matéria orgânica na vazão de $0,45 \text{ ml min}^{-1}$ e na concentração de 20 mg L^{-1}	63

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Dimensão
A	área transversal ao escoamento	L^2
C_t	concentração total de soluto	$M.L^{-3}$
CE	condutividade elétrica	$L^{-3}.M^{-1}.T^3.I^2$
C_f	concentração de fluxo	$M.L^{-3}$
C_o	concentração de soluto na solução deslocadora	$M.L^{-3}$
C_r	concentração residente	$M.L^{-3}$
D	coeficiente de dispersão hidrodinâmica	$L^2.T^{-1}$
D_L	coeficiente de dispersão longitudinal	$L^2.T^{-1}$
D_T	coeficiente de dispersão transversal	$L^2.T^{-1}$
D^*	coeficiente de difusão no solo	$L^2.T^{-1}$
d_p	diâmetro médio das partículas	L
H	potencial total da água no solo	L
J_C	fluxo convectivo	$L.T^{-1}$
J_D	fluxo dispersivo-difusivo	$L.T^{-1}$
J_S	fluxo de massa convectivo-dispersivo	$L.T^{-1}$
k_d	coeficiente de distribuição linear	$L^3.M^{-1}$
K	condutividade hidráulica do solo	$L.T^{-1}$
L	comprimento	L
Ma	massa de ar	M
MI	massa de líquido	M
Ms	massa de sólidos	M
Mt	massa total	M
n	quantidade total de soluto no volume total de água	$M.L^{-3}$
Pe	número de Péclet	adimensional
q	fluxo de Darcy	$L.T^{-1}$
Q	vazão de escoamento	$L^3.T^{-1}$
T	tempo adimensional	adimensional
R	fator de retardo	adimensional
S	fração do soluto adsorvida aos sólidos	$M.M^{-1}$
t	tempo	T
t_{conv}	tempo convectivo médio	T
t_o	tempo de aplicação da solução deslocadora	T
w	umidade à base de massa	$M.M^{-1}$
v	velocidade (média) da água no poros	$L.T^{-1}$
V	volume coletado no efluente da coluna de solo	L^3
Va	volume de ar	L^3
V_e	volume de água contido na coluna	L^3
VER	volume elementar representativo	L^3
V_i	volume de água infiltrado	L^3
V_{injet}	volume de solução traçadora injetada	L^3
VI	volume de líquido	L^3
V_p	volume de poros	L^3
Vs	volume de sólidos	L^3
Vt	volume total	L^3
V_w	volume total de água em um VER de solo	L^3
$\bar{x}$	média	-

z	ordenada na vertical	L
.....		
λ	dispersividade	L
λ_L	dispersividade longitudinal	L
λ_T	dispersividade transversal	L
ε	porosidade	adimensional
ζ	viscosidade dinâmica do fluido	$M.L^{-1}.T^{-1}$
θ	umidade volumétrica	$L^3.L^{-3}$
ρ_d	massa específica do solo	$M.L^{-3}$
ρ_g	massa específica das partículas	$M.L^{-3}$
θ_r	umidade residual	$L^3.L^{-3}$
θ_s	umidade à saturação de água	$L^3.L^{-3}$
σ	desvio padrão	adimensional

SORÇÃO E TRANSPORTE REATIVO DO NAFTALENO EM SOLOS URBANOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE, PE

AUTOR: ANDRÉ INÁCIO DO CARMO

ORIENTADOR: Prof. Dr. ANTÔNIO CELSO DANTAS ANTONINO

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. VALDINETE LINS DA SILVA

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 cinéticos e isotérmicos, em batelada, bem como, ensaios de transporte em colunas de solo deformado, em laboratório. Nos três solos, as cinéticas de adsorção foram não lineares e as isotermas de sorção lineares. Os valores do K_D em condições naturais (na presença da matéria orgânica) foram 3,7; 26,8 e 11,2 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente, para o solo Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso, e 0,43; 2,1 e 0,91 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente na ausência da matéria orgânica. O solo Franco Arenoso 1 apresentou menor capacidade de adsorção ao Naftaleno, e o solo Franco Arenoso 2, apresentou a maior capacidade. Verificou-se ainda que para os três solos, a interação da matéria orgânica com o Naftaleno foi bastante significativa, sendo que no solo Franco Arenoso 2 foi observada uma forte influência dos óxidos de ferro (goethita) na adsorção do Naftaleno. 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. Em condições naturais, na presença da matéria orgânica, o solo Franco Arenoso 1 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. Na ausência de matéria orgânica, o solo Franco Arenoso 2 foi o mais dispersivo dos três solos e 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 1, mesmo com a presença da matéria orgânica, ofereceu um risco real de contaminação das águas subterrâneas da Região Metropolitana do Recife, PE. Esses resultados permitiram estimar o risco do transporte reativo do Naftaleno em três solos urbanos da Região Metropolitana do Recife, PE.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos poliaromáticos, parâmetros hidrodispersivos, modelo CDE

SORPTION AND REACTIVE TRANSPORT OF NAPHTHALENE IN URBAN SOILS FROM METROPOLITAN REGION OF RECIFE, PE

Author: ANDRÉ INÁCIO DO CARMO

Adviser: Prof. Dr. ANTÔNIO CELSO DANTAS ANTONINO

Conviser: Profa. Dra. VALDINETE LINS DA SILVA

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 1, a sandy loam soil 2 and a silt clay loam) of this region to study the conditions of transport and sorption of model constituents of gasoline naphthalene, the polyaromatic hydrocarbon naphthalene. Our assays consisted in the measurement and the modeling of the sorption kinetics and isotherms of naphthalene in the three soils. The sorption kinetics of naphthalene appeared nonlinear in the three soils. The sorption isotherms were shown linear and modeled with the K_d concept. The naphthalene K_d values in the sandy loam soil 1, sandy loam soil 2 and silt clay loam were 3.7, 26.8 and 11.2 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectively. The sandy loam soil 1 presented the lowest sorption capacity of naphthalene, whereas the sandy loam soil 2 retained the higher amount of 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. Under natural conditions, the presence of organic matter, sandy loam soil 1 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. In the absence of organic matter, sandy loam soil 2 was the most dispersive of the three soils and 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 1, even with the presence of organic matter, offered a real risk of Naphthalene contamination of groundwater in the Metropolitan Region of Recife, PE. These results permitted to estimate the risk of reactive transport of Naphthalene in the three soils of the metropolitan region of the city of Recife (PE, Brazil).

Keyword: Polycyclic aromatic hydrocarbons, breakthrough curve, CDE model

1. INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, o fluxo contínuo da população em direção as grandes áreas metropolitanas, a industrialização em larga escala, o aumento da frota de veículos e o rápido desenvolvimento da indústria química e de refino de petróleo foram os principais responsáveis pelo aumento dos problemas ambientais nos centros urbanos, com a liberação de grandes quantidades de petroderivados, através de vazamentos em indústrias petroquímicas e em tanques de armazenamento de combustíveis (KASSOMENOS et al. 2012; CHIEN, 2012; YU, et al. 2011).

Em muitos sítios contaminados, alguns derivados de petróleo altamente tóxicos como os compostos monoaromáticos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno (BTEX) e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) foram capazes de reduzir a viabilidade de microorganismos e, conseqüentemente, a biodegradação de xenobióticos (DAWSON et al. 2008).

Os Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs) incluem um largo grupo de diversas substâncias, com mais de 10.000 compostos individuais, constituídos por dois ou mais anéis aromáticos (DENNIS, 2007; RUIZ et al. 2011).

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 & MASKAOULI, 2003), nos solos (MIELKE et al. 2001), nos sedimentos (MCCREADY et al. 2000) e em alguns fungos (LIANG et al. 2007). Esses compostos são derivados principalmente da combustão incompleta de combustíveis fósseis, da queima da vegetação e de outros materiais orgânicos, bem como, de erupções vulcânicas (DOUBEN, 2003; YUNKER, et al. 2002).

No ambiente urbano, os HPAs por serem recalcitrantes, podem facilmente contaminar os aquíferos subterrâneos, podem ficar fortemente adsorvidos na matriz sólida do solo, bem como, na matéria orgânica, devido à sua natureza hidrofóbica e assim, acumular-se nos solos e sedimentos (YANG et al. 2008).

O acúmulo de HPAs na matriz do solo pode levar à contaminação da cadeia alimentar aumentando assim, a exposição direta e indireta aos seres humanos a estes compostos (GARCIA-FALCON, et al. 2005; REY-SALGUEIRO et al. 2009).

Nos centros urbanos, grandes quantidades de HPAs solúveis em água, como o Naftaleno, podem ser transportadas em direção ao lençol freático, promovendo a contaminação e deterioração dos aquíferos subterrâneos (SMITH et al. 2003).

Apesar disso, ainda são poucas as pesquisas sobre os mecanismos de sorção (McGINLEY, et al. 1993; YEDILER et al. 1995; WALTER et al. 2000; HEUVEL, et al.

2003;HWUANG et al. 2004; BRION et al. 2005) e transporte (LEE et al. 2002; MOTELAY-MASSEI et al. 2004; SCHWARZ et al. 2011) desse contaminante em solos urbanos. Portanto, é de fundamental importância o estudo dos processos e dos mecanismos envolvidos no transporte e na transformação do Naftaleno em solos urbanos de clima tropical, como os da Região Metropolitana do Recife, PE, visto que nesse tipo de clima, os elevados índices pluviométricos favorecem a lixiviação desse HPA.

Este trabalho teve, portanto, como objetivo estudar os mecanismos de sorção e transporte do Naftaleno, em três tipos de solos urbanos, com três classes texturais diferentes, situados próximos à tanques de armazenamento de combustíveis da região Metropolitana de Recife, PE, visto que os vazamentos nesses tanques de combustíveis podem levar longos períodos de tempo para serem detectados podendo resultar na dissolução de quantidades consideráveis de HPAs solúveis em água, como o Naftaleno, que podem ser transportados em direção ao lençol freático, promovendo a contaminação dos aquíferos subterrâneos existentes nessa região.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Estudar os mecanismos de adsorção e transporte do Naftaleno em três solos da região metropolitana do Recife, PE.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da matéria orgânica nos processos de adsorção e transporte do Naftaleno;
- Avaliar a dispersividade e reatividade dos solos Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso;
- Avaliar os principais fenômenos físicos e químicos envolvidos na interação Naftaleno/solo, que ocorrem em ensaios de batelada e em colunas de solos, por meio de modelagem matemática;

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O solo

O solo pode ser definido como um produto da alteração de rochas devido principalmente ao relevo e à ação de agentes climáticos e biológicos (MUSY & SOUTIER, 1991). Ele funciona como um reator bio-geo-físico-químico que permite a fixação, degradação e transformação de substâncias, as quais, na forma de solução e ou suspensão, podem ser transportadas e ou sorvidas (HILLEL, 1998).

Do ponto de vista físico, o solo pode ser definido como um sistema poroso constituído por sólidos, líquidos e gases, os quais ocupam os volumes vazios, sendo assim, um armazenador de nutrientes e água para as plantas (KLAR, 1984).

As fases líquida e gasosa são complementares, isto é, a máxima presença de uma implica na ausência da outra. A porção do espaço poroso não ocupado pela fase líquida será sempre complementada pela fase gasosa (PREVEDELLO, 1996).

A fase líquida do solo é caracterizada por uma solução aquosa de sais minerais e substâncias orgânicas, sendo os sais minerais de maior importância, em virtude dos mesmos serem os responsáveis pelo desenvolvimento metabólico das plantas (REICHARDT, 2004).

A fase gasosa do solo se constitui do ar do solo ou da atmosfera do solo. Sua composição química é semelhante à da atmosfera livre, junto à superfície do solo, apresentando diferenças, sobretudo nos teores de O_2 e CO_2 conforme a profundidade (REICHARDT, 2004).

A fase sólida consiste de partículas que variam em sua composição físico-química, sendo sua estrutura determinante na característica geométrica do espaço poroso no qual a água e o ar são transmitidos e/ou retidos.

3.1.1 Textura

O termo textura refere-se à distribuição das partículas do solo tão-somente quanto ao seu tamanho. Cada solo recebe uma designação referente à sua textura, designação essa que dá uma idéia do tamanho das partículas constituintes mais frequentes. As partículas do solo podem ser divididas basicamente em três frações texturais (frações ativas do solo): areia, silte e argila (REICHARDT, 2004). Com base na classificação Americana (ESTADOS UNIDOS, 1951), são definidas como argilas as partículas com tamanho inferior a 0,002 mm, silte entre 0,002-0,05 mm, areia entre 0,05 e 2 mm e cascalho acima dos 2 mm.

O solo também contém substâncias amorfas, particularmente matéria orgânica. Solos com diferentes proporções de areia, silte e argila resultam em diferentes classes texturais.

A Figura 01 apresenta o diagrama triangular que descreve a classe textural dos diversos solos. Existem vários triângulos texturais, seguindo diferentes interpretações. O diagrama apresentado na Figura 01 foi proposto pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) e é adotado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS) (PREVEDELLO, 1996).

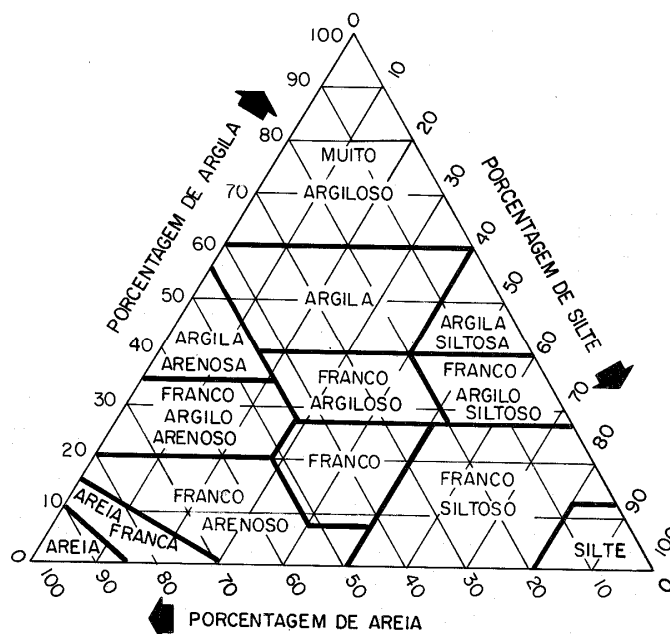


Figura 01 – Diagrama triangular das classes texturais do solo (USDA).

3.1.2 Estrutura

A estrutura de um solo caracteriza a forma de arranjo, orientação e organização de suas partículas, bem como, a geometria dos espaços porosos. Um solo bem estruturado apresenta uma boa quantidade de poros de tamanho relativamente grande.

Ao contrário do que ocorre com a textura, a estrutura do solo é difícil de quantificar. Entretanto, ela exerce uma influência significativa sobre a porosidade e conectividade afetando a transferência de massa no solo.

Vale ressaltar que a distribuição dos tamanhos dos poros influi particularmente nos processos de transferência envolvendo a difusão dos traçadores em microporos (MARTINS, 1993).

3.1.3 Variáveis fundamentais

A passagem da escala microscópica, em que se descreve o comportamento do escoamento na escala de um ponto, para a escala macroscópica, onde o meio poroso é considerado como um meio contínuo, passa pela definição do conceito de Volume Elementar Representativo – VER (BEAR, 1972)

Nessa escala macroscópica, as características físicas do solo são descritas com o auxílio de variáveis calculadas a partir das relações de massa e de volume de cada fase. As três fases do solo definem alguns parâmetros básicos que são normalmente estabelecidos na sua caracterização e composição física. Com esses elementos, são definidas as variáveis e relações massa-volume necessárias ao estudo do solo sob o ponto de vista físico e de movimento de água e de solutos no seu interior.

A Figura 02 apresenta um diagrama esquemático de uma amostra de solo na qual as três fases foram separadas para melhor visualização das relações de massa e de volume.

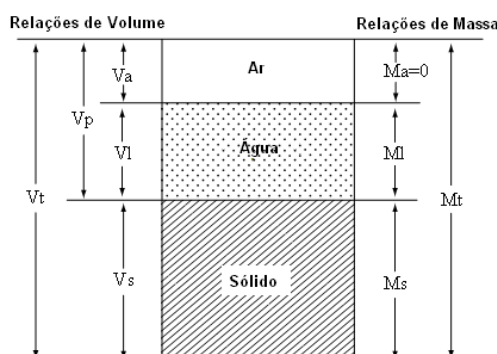


Figura 02 – Diagrama esquemático considerando o solo como um sistema trifásico (MIYAZAKI, 2006).

Os termos V_a , V_l e V_s [L^3] correspondem aos volumes de ar, líquido e sólidos respectivamente, V_p [L^3] é o volume de poros e V_t [L^3] é o volume total igual a $V_p + V_s$. As massas de ar (aproximadamente igual a zero), de líquido e de sólidos são representadas por M_a , M_l e M_s [M] respectivamente.

a) Massa específica das partículas (ρ_g)

A massa específica das partículas determina a relação entre a massa de sólidos (M_s) e o volume ocupado pelos referidos sólidos (V_s), sendo dada por:

$$\rho_g = \frac{M_s}{V_s} \quad (01)$$

É importante ressaltar que o valor de ρ_g [M.L⁻³] pode variar em torno de 2,60 a 2,70 g.cm⁻³; sendo o seu valor médio é igual a 2,65 g.cm⁻³ (correspondente à massa específica das partículas do quartzo).

b) Massa específica do solo (ρ_d)

A massa específica do solo, é definida por :

$$\rho_d = \frac{M_s}{V_t} \quad (02)$$

Os valores da massa específica do solo [M.L⁻³] podem ser influenciados pelo grau de compactação do solo, pela estrutura e pelas suas características de contração e expansão que irá depender da variação do teor de umidade. Em geral, seu valor oscila entre 1,10 e 1,60 g.cm⁻³, podendo, alcançar valores iguais a 0,7 g.cm⁻³ em solos orgânicos e 1,90 g.cm⁻³ em solos bastante compactados.

c) Porosidade (ε)

Caracteriza-se pela relação entre o volume de espaços vazios e o volume total de uma amostra de solo. É determinada através da relação entre a massa específica do solo e a massa específica das partículas, usando a expressão:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_g} \quad (03)$$

É oportuno ressaltar que as características do espaço poroso estão intimamente ligadas com os processos físico-mecânicos e biológicos que ocorrem no solo. (KLAR, 1984)

d) Umidade do solo

A umidade do solo pode ser definida de duas maneiras:

- Umidade à base de massa (w): expressa a relação entre a massa de líquidos (M_l) e a massa de sólidos (M_s), sendo dada por:

$$w = \frac{M_l}{M_s} \quad (04)$$

- Umidade à base de volume (θ): expressa a relação entre o volume de líquidos (V_l) e o volume total (V_t), sendo dada por:

$$\theta = \frac{V_l}{V_t} \quad (05)$$

As grandezas w e θ são expressas em $[M.M^{-1}]$ e $[L^3.L^{-3}]$, à base de massa e de volume respectivamente. É importante destacar que a umidade do solo pode variar entre θ_r (umidade residual) e θ_s (umidade de saturação). A umidade é considerada residual (θ_r) quando o meio poroso está quase que totalmente seco. Já a umidade de saturação (θ_s) é alcançada quando todos os poros do solo estão preenchidos por água.

3.1.4 Equações de transferência de água

A água no estado líquido irá mover-se no sentido do decréscimo do potencial, isto é, a água irá se mover de pontos de maior potencial para pontos de menor potencial (REICHARDT, 2004).

Darcy (1856), estudando a dinâmica da água em meios porosos em colunas de areia saturada, verificou que a densidade de fluxo no meio poroso saturado é proporcional ao gradiente hidráulico dentro do solo; esse fator de proporcionalidade, denominado de condutividade hidráulica, caracteriza o meio quanto à capacidade de transmitir água. Com base nesses estudos, Darcy estabeleceu a primeira lei que descreve o fluxo de água em materiais porosos saturados. Entretanto, grande parte dos processos de dinâmica da água no solo, ocorre em situações de não-saturação. Desta forma, Buckingham (1907) modificou a equação de Darcy para descrever o fluxo de água em meios não-saturados, que passou a ser conhecida como equação de Darcy-Buckingham, descrita como:

$$\vec{q} = -K(\theta) \frac{\partial H}{\partial z} \quad (06)$$

em que, $K(\theta)$ é a condutividade hidráulica do solo em função da umidade volumétrica $[L.T^{-1}]$, H é o potencial total da água no solo $[L]$ dado por $H = h + z$, onde h é o potencial matricial da água no solo $[L]$ e z é a profundidade $[L]$.

3.1.5 Condutividade hidráulica $K(\theta)$

A condutividade hidráulica está relacionada com o grau de resistência imposto pelas partículas do solo ao fluxo de água. Essa resistência é influenciada pela forma das partículas, distribuição de suas dimensões, superfície específica, tortuosidade e pela porosidade do solo (MIYAZAKI, 2006).

Já a massa específica e a viscosidade são as propriedades da água que afetam com maior importância a condutividade hidráulica, a qual é descrita como:

$$K(\theta) = \left(\frac{k \rho_l g}{\zeta} \right) \quad (07)$$

em que κ é coeficiente de permeabilidade intrínseca [$L.T^{-1}$], ρ_l é a densidade do fluido (água) [$M.L^{-3}$], g a aceleração da gravidade [$L.T^{-2}$], ζ é a viscosidade dinâmica do fluido [$M.L^{-1}T^{-1}$].

Pode-se dizer que para um dado solo, K é tanto maior quanto maior sua umidade θ . O valor máximo de K é obtido quando o solo se encontra saturado ($\theta = \theta_s$), sendo assim, denominada de condutividade hidráulica saturada K_s (REICHARDT, 1990).

3.2 Transporte de solutos

3.2.1 Processos físicos de transporte de solutos

Segundo Liu (1998), o processo de transporte de solutos pode ser visto como um sistema dinâmico (solutos movendo-se através do meio) com entrada (solutos adicionados ao meio) e saída (solutos movendo-se para fora do meio).

Quando a água se movimenta no solo, ela desloca os solutos por fluxo de massa, sendo que uma parte poderá sofrer adsorção, e outra parte poderá ser absorvida pelas plantas, ou mesmo ser precipitado quando a sua concentração exceder a sua solubilidade. Essas interações são geralmente influenciadas por uma série de fatores: acidez, temperatura, composição e concentração da solução do solo.

Basicamente, são três os processos que controlam o deslocamento de solutos nos solos: a convecção, a difusão molecular e a dispersão mecânica (LIMA, 2003).

- Convecção: neste processo as partículas de soluto são transportadas com o escoamento da água. Este fenômeno é controlado pelas características hidrodinâmicas do meio poroso.

- Difusão molecular: este processo é, na maior parte dos casos, desprezível diante da convecção. Ele ocorre nas fases gasosa e líquida, devido ao movimento térmico ocasionado pelas colisões das moléculas no fluido e ao gradiente de concentração, o qual provoca um fenômeno de difusão – sob efeito do movimento Browniano - que tende a homogeneizar a concentração. Este processo é regido pela 1.^a lei de Fick, em que o coeficiente de difusão do soluto na água é proporcional ao gradiente de concentração da solução. Fisicamente, este fenômeno sofre influência da tortuosidade do meio poroso e da umidade.
- Dispersão mecânica: o processo de dispersão mecânica é resultante da não uniformidade microscópica da velocidade da água nos poros do solo. Este processo difere da difusão molecular em seus mecanismos, mas tende a produzir um efeito análogo.

A difusão molecular e a dispersão mecânica podem ser combinadas em um único processo denominado de dispersão hidrodinâmica ou processo hidrodispersivo. É oportuno ressaltar que segundo Freeze & Cherry (1979), na convecção a frente de contaminação formada avança com a mesma velocidade do fluido percolante, sem alterar sua concentração na solução, enquanto que na dispersão hidrodinâmica, os íons e moléculas transportadas podem mover-se na direção das linhas de fluxo ou perpendicularmente à estas, uns com velocidades maiores e outros com velocidades menores do que a velocidade de percolação.

Como consequência, ocorre dispersão e a diluição da solução, o pico de concentração decresce, enquanto a frente de contaminação avança mais rapidamente.

3.3 Equações de transferência de solutos

O transporte de solutos, em um meio poroso pode ser descrito através do modelo convecção-dispersão (CDE).

3.3.1 Modelo convecção-dispersão (CDE)

A equação da conservação de massa em um elemento de volume elementar representativo (VER) sem a existência de fontes e sumidouros é dada por:

$$\frac{\partial J_s}{\partial z} = - \frac{\partial C_t}{\partial t} \quad (08)$$

em que C_t é a concentração total de soluto expressa em massa de soluto por volume de solução [$M.L^{-3}$], t é o tempo [T], J_s é o fluxo de massa convectivo-dispersivo [$L.T^{-1}$] e z é a profundidade [L].

Como $C_t = \theta C + \rho S$, a equação 08 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial J_s}{\partial z} = -\frac{\partial(\theta C + \rho_d S)}{\partial t} \quad (09)$$

em que θ é a umidade volumétrica [$L^3.L^{-3}$] e S é a fração do soluto adsorvida aos sólidos [$M.M^{-1}$].

O fluxo de massa J_s é composto pelo fluxo convectivo J_C , e pelo fluxo dispersivo-difusivo J_D (JURY & ROTH, 1990), dados por:

$$J_C = q \cdot C \quad (10)$$

$$J_D = -D\theta \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (11)$$

em que q é o fluxo de Darcy [$L.T^{-1}$], D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica do soluto no meio poroso [$L^2.T^{-1}$]. Assim, o fluxo total de solutos pode ser descrito pela equação 12:

$$J = qC - \theta D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (12)$$

Igualando-se a derivada da equação 12 em relação à z , com a equação 09, obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (13)$$

Após um rearranjo matemático a equação 13, pode ser reescrita como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (14)$$

em que R é o fator de retardo [1] e Pe é o número de Péclet [1].

A equação 14 considera o transporte de solutos reativos como sendo unidimensional, estando os mesmos, sujeitos à adsorção, degradação de primeira ordem, produção de ordem zero, num solo homogêneo e indeformável.

De acordo com Bajracharya (1997), o coeficiente de dispersão hidrodinâmica varia praticamente de forma linear com a velocidade média da água nos poros, sendo o fator de proporcionalidade λ denominado de dispersividade.

A dispersão é o processo responsável pelo espalhamento de um soluto ou de colóides no interior do solo, devido ao efeito conjugado da difusão e das diferenças da velocidade média da água nos poros..

Segundo Fetter (1993), o processo de difusão molecular e de dispersão mecânica, quando combinados, definem o coeficiente de dispersão hidrodinâmica D que é representado pelas equações (15) e (16):

$$D_L = D^* + \lambda_L v \quad (15)$$

$$D_T = D^* + \lambda_T v \quad (16)$$

em que D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal [$L^2.T^{-1}$] e D_T é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal [$L^2.T^{-1}$], D^* é o coeficiente de difusão molecular, o qual leva em consideração a tortuosidade do meio, e v é a velocidade média da água no poros [$L.T^{-1}$], dada por:

$$v = \frac{q}{\theta} \quad (17)$$

3.4 Traçadores

Conforme Kaufman & Orlob (1956) os traçadores são substâncias químicas ou radioativas utilizadas na física do solo para estudar o movimento da água, tanto em campo, quanto em laboratório. Embora não exista uma substância química perfeita como traçador, existem três exigências para a seleção de um traçador eficiente.

- Não pode ser adsorvido, caso contrário será retardado pelo solo em estudo;
- Deve ser estranho ao ambiente do solo, ou deve estar presente naturalmente em baixas concentrações;
- Deve ser conservativo, não podendo ser degradado quimicamente ou biologicamente em quantidades significativas durante o curso do experimento.

Além dessas exigências para a escolha de um traçador, deve-se levar em consideração a facilidade de se quantificar esse traçador na matriz e na solução do solo e o impacto ambiental adverso, principalmente, quando o experimento for realizado em campo.

Dentre os traçadores comumente usados em estudos, destacam-se: cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), brometo (Br^-), deutério ($^2\text{H}_2\text{O}$) e a água triciada ($^3\text{H}_2\text{O}$).

Destes, os dois últimos merecem destaque, em virtude dos mesmos apresentarem propriedades físico-químicas idênticas à água (H_2O), mas, por apresentarem elevado custo e pelo fato da água triciada ter propriedades radioativas, a utilização dessas duas substâncias torna-se bastante restrita.

Em relação aos demais traçadores, o Cl^- tem sido utilizado nos estudos com solos que não possuem uma significativa capacidade de troca de ânions. Sua desvantagem encontra-se no fato do mesmo encontrar-se em altas concentrações em solos naturais (salinos), na maioria das águas de irrigação e soluções de solo (frequentemente excedendo 100 mg.L^{-1}).

Já o NO_3^- é considerado um traçador não-conservativo sob as condições aeróbias e anaeróbias pelo fato do mesmo encontrar-se sujeito a uma série de transformações químicas e biológicas (GIBERT et al. 1994; PATRA & REGO, 1997; BOULDING & GINN, 2003).

Assim, segundo Zehe & Fluhler (2001), o Br^- acaba sendo o mais indicado, devido ao fato do mesmo não ser adsorvido pela maioria dos solos, não estar sujeito a transformações químicas ou biológicas, e normalmente não ser encontrado em alta concentração no solo, sendo dessa forma, utilizado para determinar os principais processos de transporte físico em solutos e para visualizar o caminho percorrido pelo fluxo no campo ou em estudos de laboratório.

3.5 Curva de Eluição

Curva de Eluição ("Breakthrough Curve" - BTC) é o termo empregado para definir a relação entre a concentração relativa do soluto no efluente (C/C_0) e o volume da solução deslocadora passando pelo solo em relação ao volume de poros (V/V_0).

Esta curva é utilizada para analisar o comportamento dos solutos quando da passagem na matriz porosa de uma coluna de solo, sendo obtida, pela aplicação de um soluto (traçador) de concentração conhecida C_0 . O volume de poros é definido pela relação entre o volume da solução coletado no efluente da coluna no tempo e o volume total da solução contido na coluna.

Nielsen & Biggar (1962) e Biggar & Nielsen (1967) apresentaram os principais resultados que podem ser obtidos a partir da análise gráfica das curvas de eluição em um meio poroso saturado ou parcialmente saturado. A Figura 03 mostra os principais tipos de comportamento para o transporte de solutos nos solos.

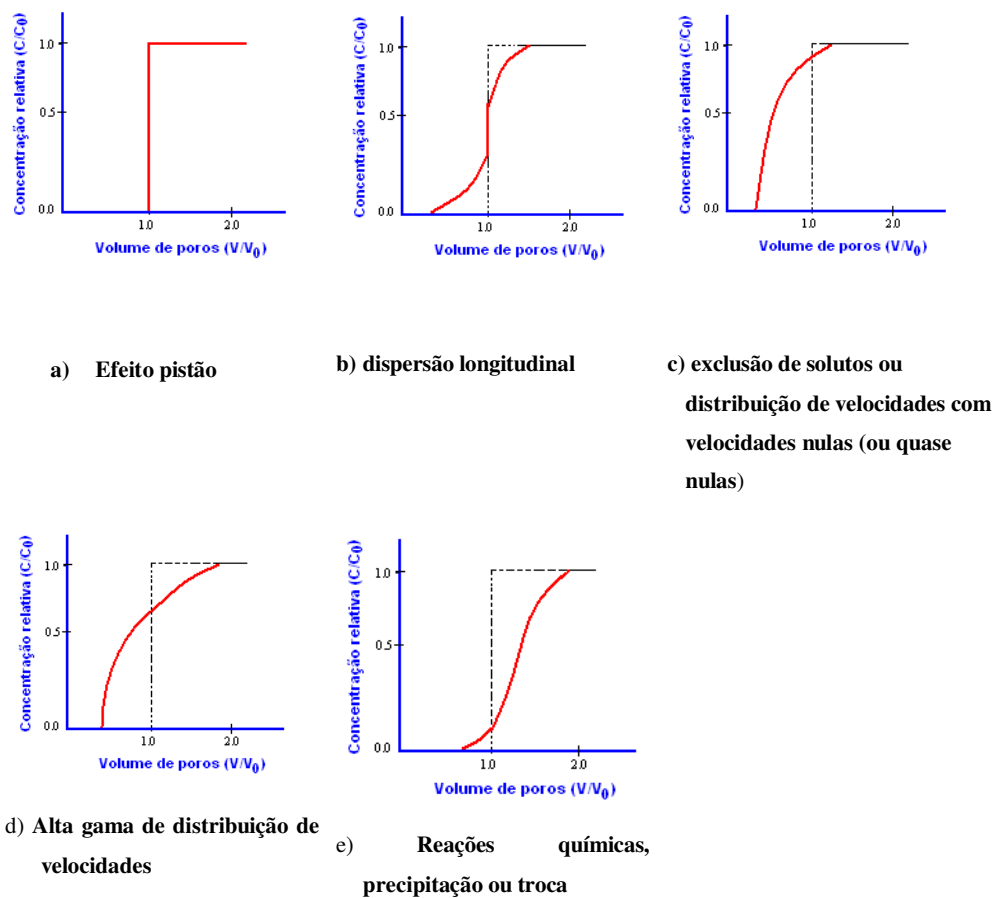


Figura 03 – Principais tipos de curvas de eluição (Nielsen & Biggar, 1962).

A curva (a) representa um caso de convecção pura. A curva (b) é representativa da maioria dos resultados apresentados na literatura, quando o meio poroso está totalmente saturado e o soluto não está sujeito à interação com o solo. Neste caso, nota-se claramente que a curva passa no ponto onde a concentração relativa é igual a 0,5 e o volume de poros é igual a 1,0.

As três curvas (c), (d) e (e) representam casos particulares das curvas de eluição. As hipóteses físicas que são atribuídas a estes fenômenos são:

- Se a curva está deslocada para a direita, uma parte do soluto sofre reações químicas ou troca físico-química, como para o caso (e);
- Se a curva está deslocada para a esquerda, existe um aparecimento precoce do soluto devido à exclusão da substância química considerada inicialmente, ou uma grande distribuição da velocidade da água no meio poroso, como para os casos (c) e (d), respectivamente.

As curvas apresentadas na Figura 03 são referentes à aplicação de solutos sob a condição de injeção contínua ("step input"). Outro tipo de aplicação também pode ser realizado como a aplicação de um pulso de soluto ("pulse input"). Neste caso, o soluto é aplicado na coluna em um tempo determinado. Esse tempo é designado de tempo de pulso t_0 [T], sendo o mesmo seguido de aplicação da solução salina em baixa concentração. Na aplicação de soluto tipo pulso, o comportamento das curvas de eluição, na parte ascendente, são idênticos aos mostrados na Figura 03.

Biggar & Nielsen (1962) mostraram que os desvios das curvas em relação ao caso ideal da dispersão longitudinal (Figura 03b) são devidos ao efeito da dessaturação do solo e ao uso de substâncias químicas diferentes na realização dos ensaios, pelo fato das substâncias químicas apresentarem comportamentos diferenciados uma das outras. Para o caso do efeito da dessaturação, o trabalho mostra que a diminuição da umidade implica na assimetria das curvas.

O estudo do deslocamento de líquidos miscíveis representado pelas curvas de eluição não é apenas de interesse acadêmico, mas é altamente relevante para soluções de problemas reais tais como: a lixiviação do excesso de sais em solos salinos, a aplicação de fertilizantes e pesticidas, e a possível poluição dos lençóis freáticos – sujeitos a solutos de vários tipos, incluindo lixo radioativo e substâncias químicas tóxicas (COSTA, 2000).

3.6 Grandezas adimensionais

São grandezas normalmente utilizadas nos problemas de transporte. Dentre elas, destacam-se:

3.6.1 Número de Péclet (Pe)

Esse parâmetro determina qual mecanismo (convecção ou dispersão-difusão) domina o processo de transferência de solutos (ROTH, 1996) e é expresso por:

$$Pe = \frac{vL}{D} \quad (18)$$

em que v é a velocidade média da água nos poros [$L.T^{-1}$], L é o comprimento da coluna de solo, e D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2.T^{-1}$]. Para valores de $Pe > 10$, o transporte é predominantemente convectivo, já para $Pe < 10$ o transporte é dito difusivo (NOVY QUADRI, 1998).

3.6.2 Fator de retardo (R)

Segundo Ferreira (2006), o fator de retardo expressa a capacidade de um meio poroso em reter um soluto durante um processo de escoamento de uma solução. Seu valor depende das interações entre o soluto e a fase sólida do solo.

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (19)$$

em que K_d é o coeficiente de distribuição [$L^3.M^{-1}$], que estabelece a relação entre a massa de um soluto adsorvida num sólido e a massa dissolvida na água em contato com o mesmo. Com base nos valores de R , tem-se: $R > 1$ (adsorção do soluto no solo); $R = 1$ (o soluto não interage com o solo); e $R < 1$ (exclusão ou repulsão do soluto no solo).

3.6.3 Tempo adimensional (T)

O tempo adimensional representa o comprimento médio do caminho percorrido pelo soluto no tempo t_o do transporte convectivo:

$$T = \frac{qt_o}{\theta L} \quad (20)$$

3.6.4 Tempos característicos

São tempos definidos a partir dos parâmetros de transporte de solutos, tais como: velocidade média da água nos poros (v) e coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D).

Dentre os tipos de tempos característicos, pode-se destacar o tempo convectivo médio que representa o tempo necessário para uma partícula de soluto percorrer a distância L , se a convecção for predominante na direção do deslocamento. Sendo dado por:

$$t_{conv} = \frac{L}{v} \quad (21)$$

em que L é o comprimento da coluna ou profundidade do perfil de solo estudado (COSTA, 2000).

3.7 Resolução das equações de transporte

3.7.1 Hipóteses

Com o intuito de simplificar a caracterização dos parâmetros hidrodispersivos, faz-se necessário a exposição de algumas hipóteses com o objetivo de tornar possível a solução analítica da equação de transporte de solutos no meio poroso (LIMA, 2003). Dentre elas, destacam-se:

- 1- Na escala macroscópica, a matriz sólida é indeformável, homogênea e isotrópica;
- 2- O escoamento é unidirecional (vertical);
- 3- O escoamento é isotérmico;
- 4- O soluto é miscível com a água;
- 5- A densidade de fluxo é constante;
- 6- A fase líquida é suposta contínua, umidade constante à saturação em água;
- 7- As variações de massa e da viscosidade da solução em função da concentração do soluto são desprezíveis;
- 8- A matriz sólida é praticamente inerte, não existindo interações químicas significativas entre a fase líquida e a fase sólida.

Essas hipóteses permitem uma aproximação satisfatória relacionada ao processo de transferência hidrodinâmica e hidrodispersiva, uma vez que a partir delas, consegue-se obter informações necessárias e significativas à análise e compreensão das transferências de água e solutos não-reativos, em um meio saturado, e a caracterização hidrodispersiva do solo em estudo (LIMA, 2003).

Para a formulação dos modelos de transferência de solutos no solo, é necessário fazer a distinção entre os tipos de concentração:

- 1- A concentração de fluxo (C_f):

É caracterizada pela quantidade de massa de soluto que atravessa uma dada secção transversal num dado tempo, dividida pela quantidade de água que atravessa a mesma secção transversal durante o mesmo tempo (KREFT & ZUBER, 1978). Este tipo de concentração é dada por:

$$C_f = \frac{J_s}{q} \quad (22)$$

em que, q é o fluxo de Darcy [$L.T^{-1}$]. A concentração de fluxo é expressa em $M.L^{-3}$.

2- A Concentração residente (C_r):

É caracterizada pela massa de soluto contida em um volume de solução de um VER de solo.

A concentração residente $C_r(z, t)$ pode ser obtida experimentalmente, utilizando-se amostras de solo indeformadas de volumes conhecidos, possibilitando a determinação de perfis de concentração. Já a concentração de fluxo $C_f(t, z)$ pode ser obtida no efluente de uma coluna de solo ou lisímetro (ROTH, 1996).

Na equação (23), é mostrada a relação entre a concentração de fluxo e a concentração residente (PARKER & VAN GENUCHTEN, 1984):

$$C_f = C_r - \frac{D}{v} \frac{\partial C_r}{\partial z} \quad (23)$$

3.7.2 Condições iniciais e de contorno – Modelo CDE

As condições iniciais e de contorno para o modelo CDE, para um pulso de solução deslocadora, empregando-se a concentração de fluxo (C_f) na entrada e na saída de uma coluna de solo, são dadas, por:

- Condição inicial:

$$C_f(z, 0) = 0 \quad (24)$$

- Condição de contorno inferior:

$$\frac{\partial C_f}{\partial z}(\infty, t) = 0 \quad (25)$$

- Condição de contorno superior:

$$\text{Aplicação de um pulso: } -\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_f}{\partial z} + C_f = \begin{cases} C_0 & 0 < t \leq t_0 \\ 0 & t > t_0 \end{cases} \quad (26)$$

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

3.8 Métodos para a determinação dos parâmetros hidrodispersivos

Os parâmetros hidrodispersivos são estimados pelo ajuste da solução analítica (em regime de escoamento permanente de água) da concentração de fluxo em dados adquiridos experimentalmente.

Tradicionalmente, os dados de concentração de fluxo, necessários para o ajuste, são obtidos a partir dos ensaios em colunas de laboratório. Em geral, a solução é aplicada e recolhida na saída da coluna, obtendo-se a curva de eluição experimental (GAUDET et al. 1997; SILLIMAN & SIMPSON, 1987).

Conforme citado por van Genuchten & Wierenga (1976), existe uma variedade de métodos para a determinação das variáveis e dos parâmetros hidrodispersivos (v , D e R). Parker & van Genuchten (1984) desenvolveram o programa CXTFIT (Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments) que utiliza o método de otimização não-linear dos mínimos quadrados na estimativa dos parâmetros de transporte de solutos. É um programa considerado específico para estimar os parâmetros hidrodispersivos de um solo e possui diversas soluções analíticas para várias condições iniciais e de contorno.

Em relação ao modelo CDE, o CXTFIT considera a hipótese de equilíbrio físico local. Neste caso, considera-se que existe equilíbrio instantâneo local entre o soluto na fase líquida e o soluto na fase adsorvida. A solução analítica para o equilíbrio da equação CDE apresentada no programa está fundamentada sob os parâmetros adimensionais apresentados na Tabela 01.

Tabela 01 – Parâmetros adimensionais para modelo de equilíbrio CDE

Parâmetros	T	Pe
Expressões	$\frac{qt}{\theta L}$	$\frac{vL}{D}$
T → tempo adimensional		
Pe → número de Peclet		

A solução analítica da equação CDE, para o caso de equilíbrio local, é apresentada de forma relativamente simples.

Na entrada dos dados, pode-se considerar uma condição de contorno de primeiro-tipo (condição de contorno de concentração) ou uma condição de contorno do segundo-tipo (condição de contorno de fluxo). No presente estudo, a condição de contorno escolhida foi a do segundo-tipo.

É importante ressaltar que, segundo Miranda & Duarte (2002), as teorias que descrevem os processos físicos e químicos que ocorrem no solo, aliadas às técnicas de resoluções analíticas e numéricas da equação de transporte de solutos no solo e aos recursos computacionais disponíveis, possibilitam, por meio da aplicação de modelos de simulação, prever riscos de contaminação e impactos de determinados componentes químicos no ambiente solo-água-planta.

3.9 Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) são compostos constituídos por dois ou mais anéis aromáticos, potencialmente cancerígenos e altamente resistentes à biodegradação, permanecendo assim, por longos períodos no ambiente (HOLLOSI et al. 2011; YAN et al. 2009).

Esses compostos são derivados principalmente da combustão incompleta de combustíveis fósseis, da queima da vegetação e de outros materiais orgânicos, bem como, de erupções vulcânicas (DOUBEN, 2003; YUNKER et al. 2002) e 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 et al. 2003), nos solos (MIELKE et al. 2001), nos sedimentos (McCREADY et al. 2000) e em fungos (LIANG et al. 2007).

Os HPAs incluem um largo grupo de diversas substâncias, formadas por dois ou mais anéis aromáticos arranjados na forma de complexas estruturas (RUIZ et al. 2011).

Em função de suas propriedades físico-químicas os HPAs representam uma importante classe de contaminantes orgânicos persistentes (HOLLOSI et al. 2011; YAN et al. 2009).

No ambiente urbano, os HPAs por serem de difícil degradação, podem facilmente contaminar os aquíferos subterrâneos, bem como, podem ficar fortemente adsorvidos na matriz sólida do solo, como na matéria orgânica, devido à sua natureza hidrofóbica e assim, acumular-se nos solos e sedimentos (YANG et al. 1998).

No Brasil, somente o Estado de São Paulo possui legislação específica que estabelece os níveis máximos permitidos da concentração de HPAs na água e no solo.

Nesta legislação, por exemplo, o HPA com maior solubilidade em água, o naftaleno, apresenta um valor de referência de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo (JACQUES et al. 2007).

Quando a concentração desse composto ultrapassa 15 mg kg^{-1} em solos agrícolas, 60 mg kg^{-1} em solos residenciais e 90 mg kg^{-1} em solos industriais, são necessárias medidas de intervenção (remediação). Na água subterrânea, o valor de intervenção para este HPA é de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (CETESB, 2005).

3.9.1 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 C_{10}H_8 , ponto de fusão $80,35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ponto de ebulição $218 \text{ }^{\circ}\text{C}$, densidade de $1,16 \text{ g mL}^{-1}$ e solubilidade em água de $3,17 \cdot 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$. O Naftaleno é uma molécula hidrofóbica, constituída por dois anéis aromáticos.

Na tabela 02 são apresentadas algumas das propriedades físico-químicas dos 17 HPAs considerados prioritários.

Tabela 02- Propriedades físico-químicas dos 17 HPAs prioritários

HPAs	Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vaporização a 25 °C (Pascal)	Coefficiente de partição octanol-água (log Know)	Solubilidade em água a 25 °C (µg.L ⁻¹)
Naftaleno	128,17	81	217,9	10,4	3,4	3,17.10 ⁴
Acenaftileno	152,2	92-93	-	8,9.10 ⁻¹	4,07	-
Acenafteno	154,21	95	279	2,9.10 ⁻¹	3,92	3,93.10 ³
Fluoreno	166,22	115-116	295	8,0.10 ⁻²	4,18	1,98.10 ³
Antraceno	178,33	216,4	342	8,0.10 ⁻⁴	4,5	73
Fenantreno	178,23	100,5	340	1,6.10 ⁻²	4,6	1,29.10 ³
Fluoranteno	202,26	108,8	375	1,2.10 ⁻³	5,22	260
Pireno	202,26	150,4	393	6,0.10 ⁻⁴	5,18	135
Benzo(a)antraceno	228,29	160,7	400	2,8.10 ⁻⁵	5,61	14
Criseno	228,29	253,8	448	8,4.10 ⁻⁵	5,91	2
Benzo(a)fluoranteno	252,32	168,3	481	6,7.10 ⁻⁵	6,12	1,2(20°C)
Benzo(k)fluoranteno	252,32	215,7	480	1,3.10 ⁻⁷	6,84	0,76
Benzo(a)pireno	252,32	178,1	496	7,3.10 ⁻⁷	6,5	3,8
Benzo(e)pireno	252,32	178,7	493	7,4. 10 ⁻⁷	6,44	5,07 (23°C)
Benzo(g,h,i)perileno	276,34	278,3	545	1,4.10 ⁻⁸	7,1	0,26
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276,34	163,6	536	1,3.10 ⁻⁸ (20°C)	6,58	62
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	266,6	524	1,3.10 ⁻⁸ (20°C)	6,5	0,5 (27°C)

Fonte: NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health)

Dentre os 17 tipos HPAs considerados prioritários foi utilizado no presente trabalho o Naftaleno, devido a sua maior solubilidade em água e seus possíveis impactos no ambiente e na saúde humana.

É importante ressaltar que o metabolismo dos HPAs gera compostos com propriedades carcinogênicas e mutagênicas, tendo sido relatados inúmeros casos de câncer no pulmão, intestino, fígado, pâncreas e na pele, devido à presença desses compostos (CHAKRADEO et al. 1993).

3.9.2 Fatores que influenciam na sorção e no transporte de HPAs

A contaminação do solo por HPAs se origina principalmente das emissões para a atmosfera, que atingem o solo via precipitação (TRAPIDO et al. 1999). Os HPAs gasosos e ligados às partículas podem ser transportados por longas distâncias antes de serem depositados no solo (WANIA & MACKAY, 1996).

Vários autores têm verificado que o destino dos HPAs no solo é afetado por fatores como: tempo, clima, diversidade e abundância biológica, quantidade e natureza dos minerais e da matéria orgânica presente no solo. Outro aspecto importante são as propriedades físico-químicas dos HPAs, tais como: solubilidade em água, pressão de vapor, e estrutura molecular (DOICK et al. 2005; REID et al. 2000).

A degradação de HPAs por microorganismos é um dos principais meios para remoção desses compostos do ambiente. Sabe-se que com o aumento do tempo de contato do solo com os HPAs, a biodisponibilidade destes diminui com conseqüente declínio na degradação pelos microorganismos, tornando essas substâncias recalcitrantes.

Segundo Semple et al. (2003), a taxa de decomposição microbiana dos HPAs depende basicamente de: (1) disponibilidade de poluentes para os microrganismos com a capacidade de degradá-los; (2) população de microrganismos degradadores; (3) atividade dos microrganismos degradadores; (4) natureza e estrutura dos poluentes.

Um segundo fator que influencia no destino dos HPAs nos solos é a volatilização, que consiste na perda desses poluentes da superfície do solo na forma de vapor. As propriedades físico-químicas de compostos orgânicos, bem como as condições climáticas podem afetar a taxa de volatilização.

Um terceiro fator que influencia no destino destes compostos é a lixiviação, que para maioria dos HPAs é geralmente muito baixa por causa de sua alta hidrofobicidade. Enell et al. (2005) reportaram que apenas 0,3% do total de HPAs foram lixiviados durante um período de 1.600 h em condições saturadas. Parâmetros como, solubilidade em água e coeficiente de distribuição são importantes para avaliar o risco de lixiviação de poluentes.

Além dos fatores acima citados, uma das principais vias de destino dos HPAs no meio poroso é por meio dos processos de adsorção com a matéria mineral e orgânica dos solos. Segundo Bamforth & Singleton (2005), os HPAs podem estar presentes no solo em níveis que variam de 1 mg a 300 g kg⁻¹ de solo, dependendo das fontes de contaminação.

Após a entrada no ambiente do solo, os HPAs rapidamente se ligam à matéria mineral e orgânica (fases sólida) através de uma combinação de processos físicos e químicos. Nos agregados do solo, a biodisponibilidade é limitada pela difusão de poluentes do interior do agregado para a sua superfície externa (MEGHARAJ et al. 2011).

A sorção é um processo chave que controla a mobilidade, a biodisponibilidade, a toxicidade e o destino de poluentes orgânicos em solos, sendo primariamente regulada pela matéria orgânica do solo (ZHANG et al. 2009; CHEN et al. 2007).

Lee et al. (2002) verificaram que a porção química do solo influencia na sorção e no transporte de compostos orgânicos hidrofóbicos. Foram realizados experimentos em batelada e em colunas para investigar a influência da força iônica ($0,03$ e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$) e da velocidade de fluxo da água nos poros (12 e 24 cm h^{-1}) na sorção e transporte do naftaleno nos agregados do solo. Concluíram que a sorção do naftaleno foi maior quando se utilizou a concentração de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, a qual foi atribuída à maior afinidade de sorção, devido ao aumento da agregação do sorvente. O efeito da força iônica observada na sorção do naftaleno em estudos em batelada foi consistente com os resultados encontrados em colunas de solo. O efluente da curva de eluição do naftaleno na taxa de fluxo de 24 cm h^{-1} mostrou significante não equilíbrio físico, ou seja, quantidade considerável de sorção nos agregados do solo foi dependente do tempo quando o fluxo foi relativamente rápido.

Muitos outros pesquisadores têm tentado comparar os parâmetros de sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos obtidos de estudos em batelada com os de colunas de solo, mas seus resultados tem sido inconsistentes. Por exemplo, Bayard et al. 1998 e MacIntyre et al. 1991 reportaram que os parâmetros de sorção do naftaleno obtidos de estudos em colunas ficaram de acordo com os resultados obtidos em estudos em batelada. Por outro lado, Maraqa et al. 1998 reportaram que seus estudos em batelada consistentemente superestimaram os coeficientes de retardo do benzeno e dimetilftalato quando comparados com os seus resultados obtidos em colunas.

Alguns estudos têm usado o coeficiente de distribuição (K_d) obtido de experimentos em batelada para prever as curvas de eluição em experimentos em colunas, resultando em sub e super estimativas, bem como, razoáveis previsões (YAMAGUCHI et al. 2000; BOUCHARD, 1999; MACINTYRE et al. 1992).

Vários estudos têm sido realizados para caracterizar a sorção de contaminantes orgânicos hidrofóbicos em diferentes frações da matéria orgânica do solo (ZHANG et al. 2009; PIGNATELLO et al. 1996).

Pignatello et al. (2000) verificaram que o retardo de compostos orgânicos hidrofóbicos comparados com traçadores conservativos é principalmente controlado pela difusão intrapartícula ou pela difusão intra-matéria orgânica.

Isto é condizente com os trabalhos de Schwarzenbach et al. (1993) em que segundo eles, a matéria orgânica (M.O) é a principal matriz hidrofóbica do solo. Esta é constituída principalmente de átomos de carbono e de hidrogênio, fazendo com que as pontes de hidrogênio estejam limitadas a determinados locais de sua estrutura. Além disso, por se encontrarem em um meio hidrofílico, que é o solo, as moléculas de M.O tendem a expor suas superfícies com carga para o exterior e formar espaços hidrofóbicos em seu interior, nos quais os compostos apolares podem penetrar.

A concentração de M.O é a característica do solo que mais influencia na sorção dos HPAs; relações lineares positivas entre o conteúdo de carbono orgânico do solo e a capacidade de sorção dos HPAs têm sido obtidas em vários estudos (LUEKING et al. 2000; NAM et al. 1998; CARMICHAEL & PFAENDER, 1997).

Apesar do teor de carbono orgânico do solo ser o principal fator que controla a adsorção de poluentes hidrofóbicos não iônicos, este teor por si só não é suficiente para prever a sorção, outros fatores, como a natureza química da matéria orgânica do solo deve ser levada em consideração (AHANGAR et al. 2008).

Lassen et al. (1997) verificaram que a interação entre HPAs e material húmico dissolvido pode aumentar a solubilidade dos poluentes orgânicos. Kim & Osako (2003), verificaram que o tempo de agitação e a quantidade de matéria húmica dissolvida, aumentaram a lixiviação do fenantreno e do pireno em um solo arenoso.

Tendo em vista que a mobilidade e biodisponibilidade de poluentes orgânicos dependem fortemente do conteúdo e das propriedades da matéria orgânica presente no solo é de se esperar que solos com diferentes conteúdos de M.O e composições mineralógicas apresentem diferentes capacidades de sorção (STYRISHAVE et al. 2008; CORNELISSEN et al. 2005).

Laird & Sawhney (2002) verificaram que as superfícies do tipo metal-OH presentes nos minerais sem cargas não formam pontes de hidrogênio com a água e são hidrofóbicas, podendo ocorrer nelas, a sorção de compostos apolares.

Saada et al. (1995) demonstraram que 75% da superfície da caulinita é hidrofóbica, o que resultou na sorção de hidrocarbonetos duas vezes maior que na ilita, que apresenta 60% da sua superfície hidrofóbica. Esse tipo de sorção assume maior importância nos solos com conteúdos de M.O iguais ou menores a 4g kg^{-1} , cujas superfícies hidrofóbicas estão pouco ou nada cobertas pela M.O.

Nam et al. (1998) avaliaram a mineralização do antraceno em seis solos com diferentes conteúdos de carbono orgânico, demonstrando que houve maior sorção deste HPA nos solos com conteúdo de carbono orgânico maior que 20g kg^{-1} e, conseqüentemente, menor mineralização.

Carmichael & Pfaender (1997) observaram que no solo com maior conteúdo de carbono orgânico, a dessorção do fenantreno foi menor, o que resultou em menor taxa de mineralização deste composto.

Vários estudos têm mostrado que a adsorção de compostos orgânicos voláteis (COVs) ao solo tende a ser não linear e a não linearidade tende a aumentar com o tempo de contato (ALTFELDER et al. 2001; OLESEN et al. 2001; BOUCHARD, 1999; BEIGEL et al. 1997; XING & PIGNATELLO, 1996; MACINTYRE et al. 1992). A adsorção de COVs no solo, frequentemente requer semanas ou meses para atingir a adsorção de equilíbrio (PIGNATELLO & XING, 1996). Além disso, a não singularidade entre a adsorção e dessorção tem sido observada para substâncias químicas, solos e sedimentos (GAMST et al. 2001; de JONGE et al. 2000).

O aumento do fator de retardo com o aumento do tempo de incubação tem sido observado em estudos de difusão efetiva de COVs em solos (OLESEN et al. 2001).

É importante ressaltar que além das conhecidas frações de ácidos húmicos, fúlvicos e humina, existe também a matéria orgânica particulada. Esse tipo de matéria orgânica pode desenvolver uma importante função na rápida sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos depois que eles penetram nos solos. O “turnover” desse tipo de matéria pode também influenciar na sorção e dessorção de compostos orgânicos nos solos. (GUO et al. 2010).

Guo et al. (2010) demonstraram que a matéria orgânica particulada têm composição e configuração química semelhantes e são compostas principalmente de componentes alifáticos com maior polaridade. Verificou-se ainda que a composição de componentes alifáticos com alta polaridade presente na matéria orgânica particulada é responsável por uma sorção não linear limitada do naftaleno e do fenantreno e por uma sorção linear para o pireno.

Yang et al. (2008) avaliaram o destino de seis HPAs no solo e após 100 dias de incubação, verificaram que a matéria orgânica atuou como uma espécie de “sumidouro” de HPAs, armazenando-os em seus sítios internos de sorção altamente hidrofóbicos.

Além da matéria orgânica, outro fator que exerce grande influência no transporte e na transformação dos HPAs no solo é a co-solvência. Os principais efeitos observados pela presença do etanol em áreas contaminadas por hidrocarbonetos são: (1) aumento das concentrações destes na água subterrânea (KAIPPER, 2003); (2) aumento da distância percorrida pelos contaminantes devido ao fluxo da água subterrânea, decorrente do aumento da massa destes contaminantes e redução da sorção na fração orgânica dos hidrocarbonetos dissolvidos; (3) consumo preferencial do etanol pelos microorganismos que resulta na diminuição da atividade microbiológica devido à toxicidade, alteração do meio, consumo de nutrientes e de receptores de elétrons presentes no solo, principalmente o oxigênio dissolvido (NUNES, 2005); (4) intensificação da biodegradação dos hidrocarbonetos dissolvidos no meio após o esgotamento da massa de etanol (CORSEUIL et al. 2004; SCHNEIDER, 2005).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi dividido em uma parte experimental e uma computacional. A parte experimental, foi composta por 2 etapas inter-relacionadas: 1) Ensaios de sorção 2) Ensaios de transporte.

4.1 Solos

Foram utilizadas amostras de solos urbanos provenientes de áreas próximas a postos de combustíveis da Região Metropolitana do Recife, PE (figura 04).

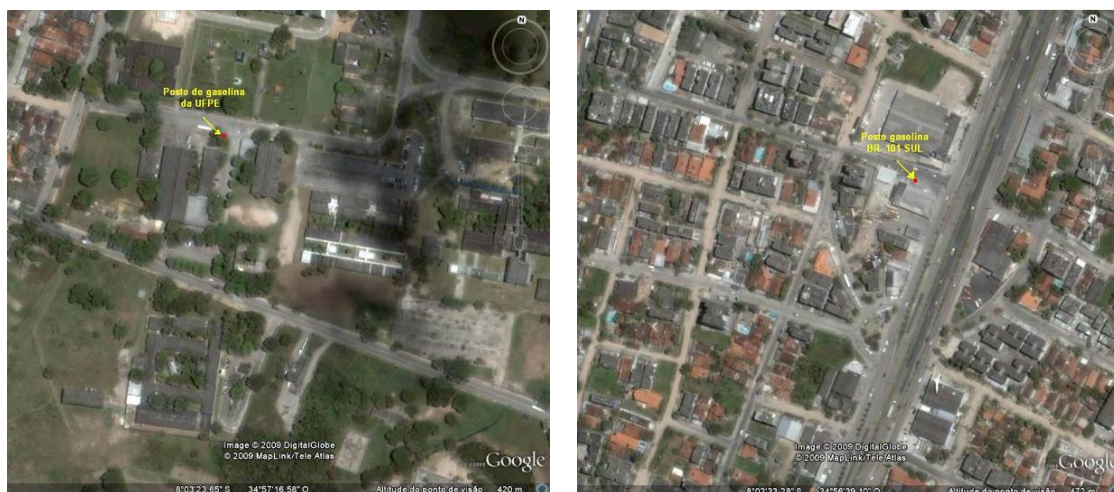


Figura 04 – Vista aérea dos locais de coleta de solos na Região Metropolitana de Recife, PE

4.1.1 Coleta de solos

Os solos foram coletados em 2 sítios diferentes. O sítio 1 localiza-se ao lado do posto de combustível da UFPE ($8^{\circ} 03' 20.42''$ SUL e $34^{\circ} 57' 19.98''$ OESTE), o sítio 2, localiza-se ao lado de um posto de combustível da Av. General Polidoro ($8^{\circ} 02' 31.14''$ SUL e $34^{\circ} 56' 36.86''$ OESTE) sendo encontrados nesse sítio, dois perfis diferentes (A e B), conforme podem ser visualizados na figura 05.



Figura 05 – Vista dos perfis de solo do sítio 1 e do sítio 2 (perfis A e B).

As amostras de solo do sítio 1 foram coletadas na profundidade de (0–20 cm) enquanto que no sítio 2, foram coletadas primeiramente as amostras do perfil A na profundidade de (0-80cm), e em seguida, coletou-se as amostras do segundo perfil B na profundidade de (80-120cm).

O clima da região é, de acordo com a classificação de Köppen, do tipo: 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).

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).

Com o objetivo de avaliar não apenas comportamento do Naftaleno em condições naturais, mas também o papel da matéria orgânica, a mesma foi eliminada das amostras de solo, por aquecimento em um forno a 550 °C por 72h (ZHANG, et al. 2011).

Os solos apresentaram a seguinte classificação textural: Franco Arenoso, Franco Arenoso e Franco Argilo Siltoso.

4.1.2 Análises físicas, químicas e mineralógicas

As análises físicas consistiram na realização de ensaios granulométricos pelo método do densímetro. As análises químicas foram feitas pelo método da EMBRAPA (1997) com o objetivo de determinar a carga líquida das partículas de argila (pH em água e em KCl), acidez potencial, teores de cálcio, magnésio, potássio, sódio, fósforo, nitrogênio e carbono orgânico, o somatório de bases, a saturação por bases, o percentual de sódio trocável, a relação de adsorção de sódio e a condutividade elétrica do extrato de saturação. 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.

4.1.3 Preparação da solução estoque de Naftaleno

A solução estoque de Naftaleno foi preparada a partir da pesagem de 100 mg de Naftaleno, de altíssima pureza, proveniente da Sigma-Aldrich, em uma balança de alta

precisão, sendo em seguida diluído em 100 ml de Metanol, em virtude da sua baixa solubilidade em água, obtendo uma solução final de 1 g L^{-1} .

Após a dissolução, 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} .

4.1.4 Curva de calibração do Naftaleno no cromatógrafo

A curva de calibração foi traçada com soluções contendo 1; 2,5; 5,0; 10; 15 e 20 mg.L^{-1} de Naftaleno. As soluções foram preparadas à partir de diluições apropriadas de soluções de referência de 1000 mg.L^{-1} de Naftaleno.

4.1.5 Quantificação do Naftaleno

O Naftaleno foi quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando a metodologia descrita por Martins & Mermoud (1998) a qual, foi adaptada para o Naftaleno em um cromatógrafo, modelo SHIMADZU 2000, localizado no Laboratoire d'étude des Transferts en 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, 25cm x 4,6 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.

4.2 Sorção dos HPAs

Os ensaios de sorção dos HPAs foram realizados por meio da técnica de batelada que consiste em promover o contato entre a molécula e o solo por meio de agitação, com uma relação solo-solução pré-determinada. Nessa técnica é considerada a hipótese de equilíbrio químico de reações (VAZ et al. 2012). É importante ressaltar que foram feitos ensaios de cinética e isoterma, tanto na presença quanto na ausência da matéria orgânica para cada um dos três solos.

4.2.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção do Naftaleno foi baseada no procedimento descrito por Milfont et al. (2008) na qual foram empregadas uma proporção de 1:12,5 (solo:solução). As amostras foram preparadas em duplicatas, em frascos de vidro de 20 ml (para evitar perdas por adsorção às paredes dos frascos), contendo 1,2 g de solo, previamente esterilizados por irradiação gama na dose de 30 KGy e 15 ml de solução estoque de Naftaleno (20 mg L^{-1}).

Essas amostras foram agitadas a 300 rpm. Os ensaios foram realizados nos tempos: 0; 0,17; 0,5; 1; 2 ; 4; 24 e 48 h.

Após cada ensaio as amostras foram centrifugadas a 5.000 rpm por 10 min. Em seguida foi realizada a análise quantitativa do sobrenadante (10 µL) por meio da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção U.V-visível.

4.2.2 Isoterma de Adsorção

De forma semelhante à cinética de sorção, a isoterma de sorção do Naftaleno foi realizada utilizando-se também a proporção de 1:12,5 (solo:solução). As amostras foram preparadas em duplicatas, em frascos de vidro de 20 ml (para evitar perdas por adsorção às paredes dos frascos), contendo 1,2 g de solo, previamente esterilizados por irradiação gama na dose de 30 KGy e foram avaliadas 7 concentrações de Naftaleno (1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 e 20 mg L⁻¹). As amostras foram agitadas a 300 rpm até que se alcançasse o tempo de equilíbrio determinado no ensaio cinético. Após atingir este tempo de equilíbrio, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por 5 min e do sobrenadante foram retirados 10 µL para serem analisados pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção U.V-visível.

As concentrações de Naftaleno sorvidas no solo (S) foram obtidas utilizando-se a expressão:

$$S = (C_0 - C_e) FD \quad (27)$$

em que S é a quantidade de Naftaleno sorvida pelo solo (mg kg⁻¹); C₀ é a concentração de Naftaleno posta inicialmente em contato com o solo (mg L⁻¹); C_e é a concentração de Naftaleno na solução após o equilíbrio (mg L⁻¹) e FD é o fator de diluição, considerando-se a relação solução/solo (no caso, FD = 15/1,2 = 12,5).

Os processos de interações aos quais os solutos são submetidos nos solos são bastante complexos e variados, e dependem fortemente das características biológicas e orgânicas do solo (CALVET, 1988). A modelagem da adsorção foi centrada em torno do conceito de isoterma de adsorção, ou seja, da relação entre a concentração em solução (C) e a concentração adsorvida no solo (S). Diversos modelos foram propostos para esta relação, sendo o mais usado é o de Freundlich:

$$S = K_d C^N \quad (28)$$

K_d é conhecido como o coeficiente de distribuição ($L^3.M^{-1}$). O valor de K_d depende principalmente do teor de matéria orgânica e de argilas (MARTINS & MERMOUD, 1998).

Considerando que a fração de matéria orgânica dos solos é a responsável pela adsorção, pode-se obter um índice K_{OM} , dividindo-se o K_d pelo teor de matéria orgânica (% de matéria orgânica – OM):

$$K_{om} = \frac{K_d}{\%OM} \times 100 \quad (29)$$

no qual K_{OM} ($L.kg^{-1}$) é o coeficiente de distribuição de uma dada substância por unidade de matéria orgânica.

Os estudos dos fenômenos de retenção consistiram em estimar o coeficiente de distribuição das moléculas hidrofóbicas entre a água e a matéria orgânica do solo, K_{OC} . Este parâmetro corresponde ao coeficiente de distribuição do soluto entre a água e a fase orgânica do solo expressa pelo valor de carbono orgânico:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (30)$$

na qual f_{OC} representa a fração de carbono orgânico ($g.g^{-1}$) na fase sólida.

Esta relação permitiu calcular rapidamente o K_{OC} da molécula, graças ao cálculo do K_d que corresponde, no caso de uma lei de equilíbrio linear, a inclinação da isoterma de adsorção.

4.3 Ensaios de Transporte

O dispositivo experimental e as realizações dos ensaios adotados neste estudo foram amplamente utilizados em trabalhos anteriores (GAUDET et al. 1977; GABER et al. 1995; MARTINS & MERMOUD, 1999; MILFONT et al. 2006; CARMO et al. 2010). As técnicas e dispositivos utilizados por esses autores tornaram possível caracterizar os processos de transferência de água e de solutos pela análise detalhada das curvas de eluição experimentais.

As técnicas de medida e o dispositivo experimental dos ensaios de transporte que foram adotados neste estudo possibilitaram identificar, através da análise detalhada das curvas de eluição os mecanismos que predominam no transporte de HPAs, bem como, quantificar os parâmetros hidrodispersivos do solo, fundamentais para determinação dos mecanismos de transporte desses compostos nos solos em estudo (GAUDET et al. 1977; GABER et al. 1995).

Os ensaios de transporte consistiram basicamente em deslocar certo volume de líquido V_0 que ocupava 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 . O soluto se difundiu ao mesmo tempo em que infiltrou, 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.

Estes ensaios foram primeiramente realizados com o traçador Brometo de Potássio (KBr) na vazão de $0,45 \text{ ml min}^{-1}$ e na concentração de 1 g L^{-1} de KBr com o objetivo de fazer a caracterização hidrodispersiva dos três solos e em seguida empregou-se o Naftaleno na vazão de $0,45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e na concentração de 20 mg L^{-1} .

Para a determinação dos parâmetros hidrodispersivos, foram utilizadas colunas de solo, com paredes de vidro, com 5 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro interno, em laboratório sob regime de escoamento permanente (estado estacionário). Este tipo de ensaio corresponde ao caso em que a umidade do solo e o fluxo de água na coluna permanecem constantes ao longo do tempo. Os valores da umidade e do fluxo, neste caso, foram determinados experimentalmente, e o único valor variável no tempo foi a concentração do soluto.

O estudo foi conduzido considerando-se apenas os processos físicos envolvidos nas transferências de água e de solutos. A determinação dos parâmetros hidrodispersivos foi obtida a partir do ajuste da solução analítica da equação CDE sujeita às condições inicial e de contornos específicos, aos pontos da curva de eluição obtida experimentalmente nas colunas de solo.

A determinação dos parâmetros hidrodispersivos foi realizada utilizando-se o programa CXTFIT 2.0 (Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments) desenvolvido por Parker & van Genuchten (1984) que utiliza o método de otimização não-linear dos mínimos quadrados na estimativa dos parâmetros de transporte de solutos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaios granulométricos

Na tabela 03, encontram-se a distribuição e classificação textural dos três solos, de acordo com o diagrama triangular das classes texturais do solo (USDA).

Tabela 03 – 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	Franco Arenoso	Franco Argilo Siltoso

De acordo com os resultados da distribuição textural do solo do sítio 1(tabela 03), constata-se que este classifica-se como Franco Arenoso (denominado de Franco Arenoso 1).

Já os solos localizados no sítio 2 (camadas A e B) apresentaram uma grande diferença na textura (tabela 1), sendo a amostra de solo da camada A, (denominado de Franco Arenoso 2) e o solo da camada B, como Franco Argilo Siltoso..

5.2 Variáveis experimentais

Os valores das variáveis determinadas experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do Naftaleno são apresentados tabela 04.

Tabela 04 - Variáveis experimentais para os ensaios de deslocamento miscível do KBr e do Naftaleno nos três solos na vazão de $0,45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Solo	ρ_s (g cm^{-3})	V_p (cm^3)	θ_s ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)	q (cm h^{-1})	V_{exp} (cm h^{-1})	T_0 (h)
$Q=0,45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$						
Franco Arenoso 1	1,43	11,72	0,44	4,70	10,44	25,36
Franco Arenoso 2	1,32	12,87	0,48	4,70	10,00	40,00
Franco Argilo Siltoso	1,37	13,42	0,49	4,69	10,00	40,32

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.

Os resultados das análises mineralógicas e químicas dos três solos encontram-se na tabela 05 e 06 respectivamente.

5.3 Análises Mineralógicas

Tabela 05 – Composição mineralógica dos três solos

Solo	Composição Mineralógica
Franco Arenoso 1	Vermiculita, Ilita, Kaolinita e Feldspato
Franco Arenoso 2	Kaolinita, Quartzo e Goethita
Franco Argilo Siltoso	Esmectita, Vermiculita, Ilita e Kaolinita

5.4 Análises Químicas

Tabela 06 – Análises químicas de cada camada dos três 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
				-----cmol _c .dm ³ -----						%	%		μS.cm ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	g.Kg ⁻¹	g.Kg ⁻¹
Franco Arenoso1	6,4	4,9	2,2	1,1	1	0,2	0,9	4,9	7,2	68,4	4	0,2	626	17,13	0,16	10,98
Franco Arenoso2	7,2	6,6	1,0	0,1	0,85	0,1	0,2	2,4	3,4	70,3	7,9	0,3	1178	0,77	0,15	8,88
Franco Argilo Siltoso	7,1	5,6	2,2	2,0	1,6	0,6	0,4	7,0	9,2	75,8	4,7	0,3	849	50,37	0,11	5,70

S = Soma de bases; T = Capacidade de troca de cátions 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 saturaçãoO; C.O.T = Carbono orgânico Total; cmol_c = Centimol de Carga.

Na tabela 06, 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 05) dos solos Franco Arenoso 1 e Franco Argilo Siltoso, visto que a maioria dos minerais encontrados nessas amostras é do tipo 2:1 expansivo, com exceção do solo Franco Arenoso 2, 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 06. Já o solo Franco Arenoso 2, por apresentar minerais do tipo 1:1, apresenta uma baixa CTC e cargas variáveis dependentes de pH.

Observa-se ainda que o solo Franco Arenoso 2 apresenta um comportamento químico, físico e mineralógico, diferenciado em relação aos 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 Argilo 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 1.

De forma geral, todos os 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 da razão de adsorção de sódio (RAS) pode-se constatar que esse fato não foi devido à 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 capacidade de troca de cátions potencial (T).

Em relação ao conteúdo de matéria orgânica total, verificou-se que o solo Franco Arenoso 1 apresentou as maiores concentrações, 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 de 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 nos solos Franco Arenoso 1 e Franco Argilo Siltoso em comparação aos baixos valores encontrados no solo Franco Arenoso 2, ratificando a tese deste último, ser proveniente de outra região.

Em relação ao ânion nitrato, foi verificada uma maior concentração no solo Franco Arenoso 1 e praticamente a mesma concentração nos solos Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso.

5.5 Cinéticas de adsorção

Nas figuras 06 e 07 são apresentadas as curvas médias da cinética de adsorção do Naftaleno no solo Franco Arenoso 1 na presença e na ausência da matéria orgânica (M.O).

Tempo (h)	Adsorção (mg Kg ⁻¹)
0	52,06
0,17	38,27
0,5	41,11
1	47,00
8	68,55
24	73,95
48	73,48

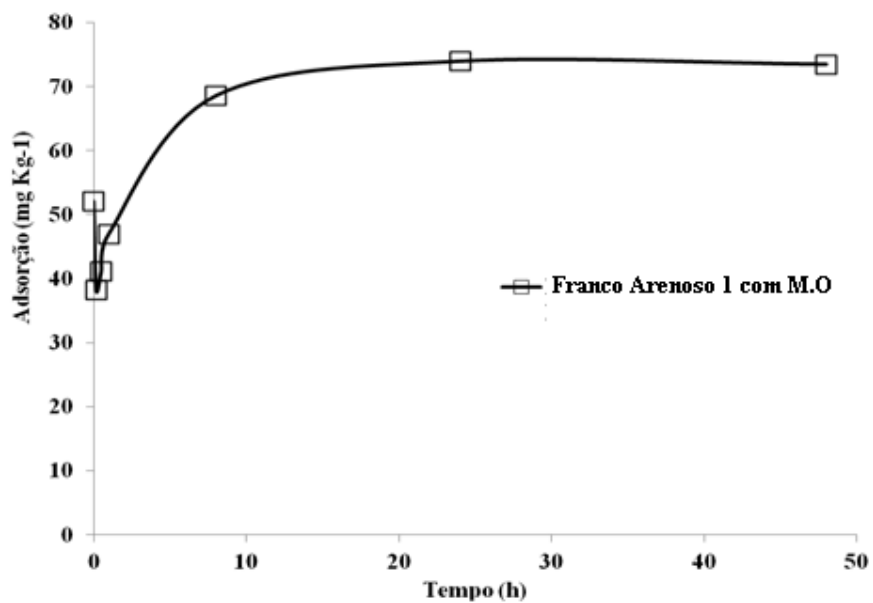


Figura 06 – Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Franco Arenoso 1 na presença da matéria orgânica.

Tempo (h)	Adsorção (mg Kg ⁻¹)
0	7,117
0,25	9,539
0,5	10,374
0,75	10,719
1	10,747
2	10,736
4	10,722
24	10,712
48	10,702

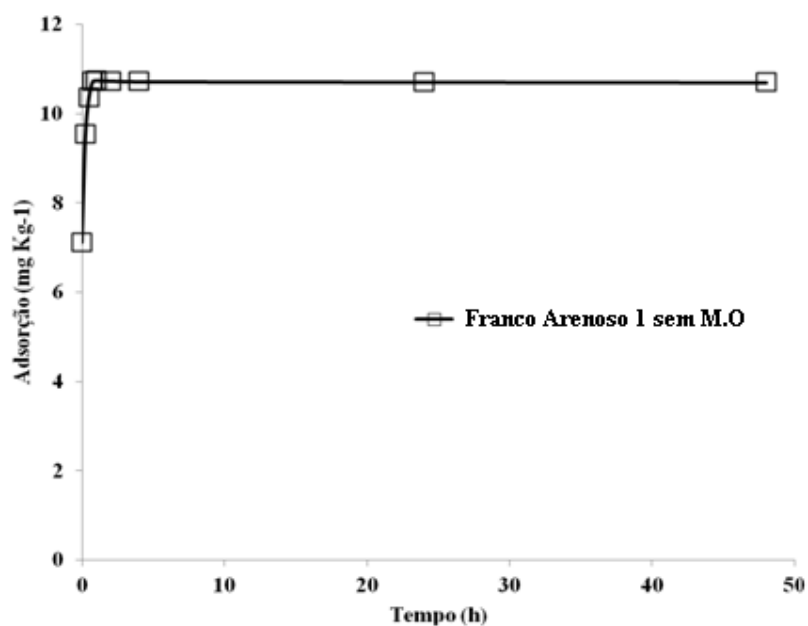


Figura 07– Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Franco Arenoso 1 na ausência da matéria orgânica.

Na figura 06, verifica-se que o solo Franco Arenoso 1 na presença da matéria orgânica, necessitou de aproximadamente 10 h para atingir o equilíbrio, enquanto que na ausência da matéria orgânica (figura 07) o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 0,5 h.

Vale ressaltar ainda a grande diferença existente na quantidade de Naftaleno adsorvido entre esses dois solos, após o equilíbrio ter sido alcançado.

Nas figuras 08 e 09 são apresentadas as curvas médias da cinética de adsorção do Naftaleno no solo Franco Arenoso 2 na presença e na ausência da matéria orgânica.

Tempo (h)	Adsorção (mg Kg ⁻¹)
0	147,37
0,17	147,63
0,5	147,17
1	148,96
2	147,83
4	147,84
24	147,62
48	147,88

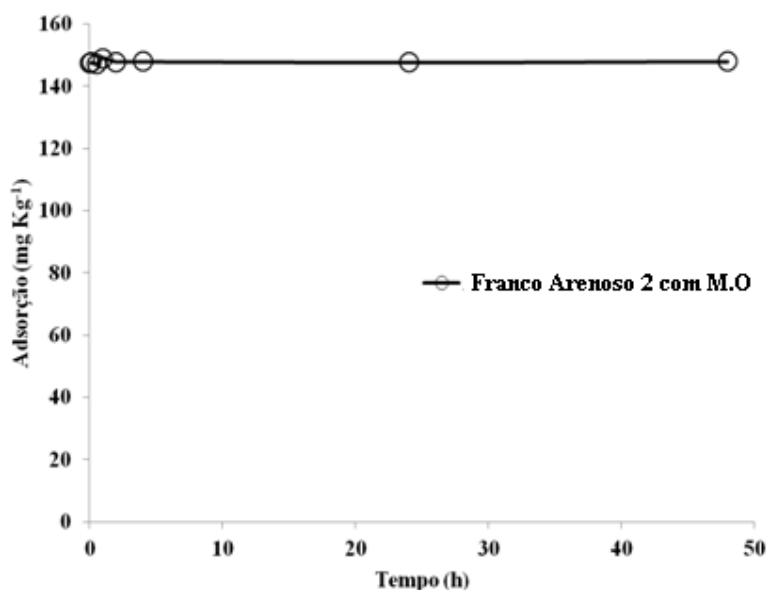


Figura 08 – Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Franco Arenoso 2 na presença da matéria orgânica.

Tempo (h)	Adsorção (mg Kg ⁻¹)
0	25,32
0,25	28,55
0,5	33,38
0,75	36,84
1	41,36
2	42,49
4	42,64
24	42,61
48	42,59

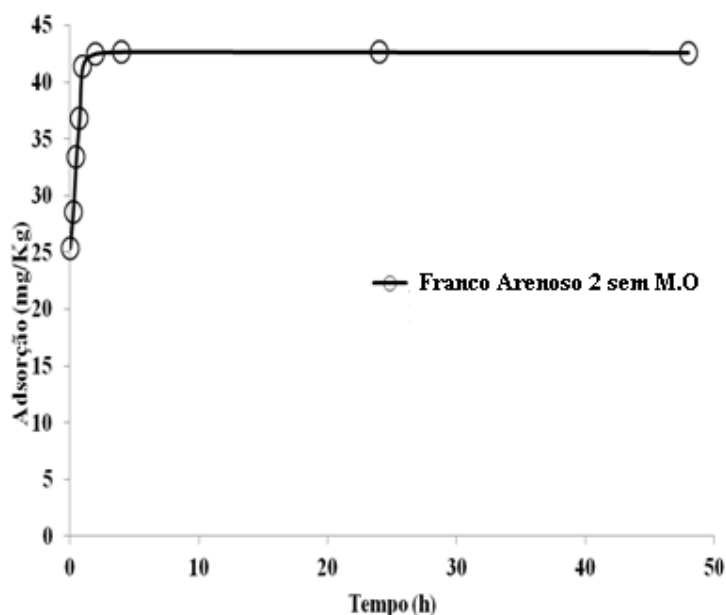


Figura 09 – Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Franco Arenoso 2 na ausência da matéria orgânica.

Na figura 08, verifica-se que no solo Franco Arenoso 2 na presença da M.O, o equilíbrio foi alcançado rapidamente, apresentando uma cinética praticamente linear, enquanto que na ausência da matéria orgânica (figura 09) o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 1,5 h. Os elevados valores de adsorção na presença da M.O podem ser explicados pela presença de óxidos de ferro em sua composição mineralógica (TUNEGA et al. 2009).

Nas figuras 10 e 11 são apresentadas as curvas médias da cinética de adsorção do Naftaleno no solo Franco Argilo Siltoso na presença e na ausência da matéria orgânica.

Tempo (h)	Adsorção (mg Kg ⁻¹)
0	70,95
0,17	77,98
0,5	78,67
1	81,52
2	83,53
4	83,69
24	83,73
48	83,48

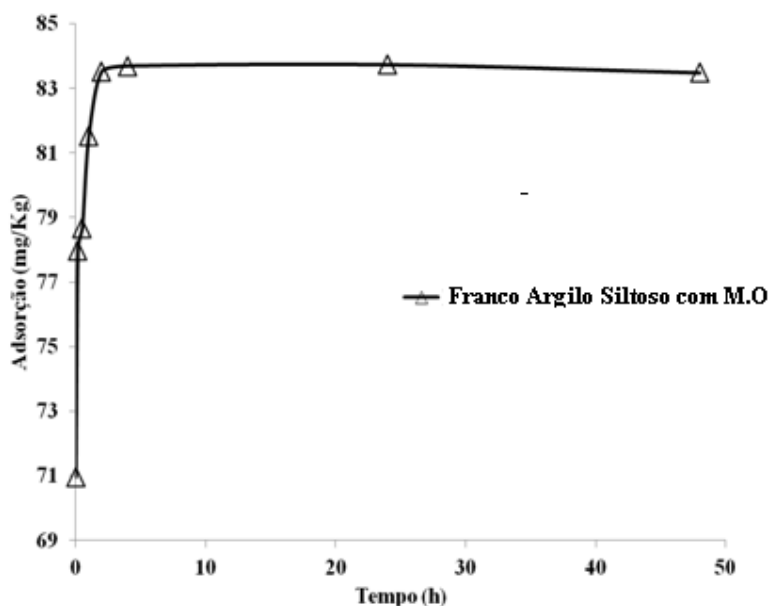


Figura 10 – Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Franco Argilo Siltoso na presença da matéria orgânica.

Tempo (h)	Adsorção (mg Kg ⁻¹)
0	5,376
0,17	6,377
0,5	8,580
1	13,220
2	17,767
4	19,565
24	19,512
48	19,538

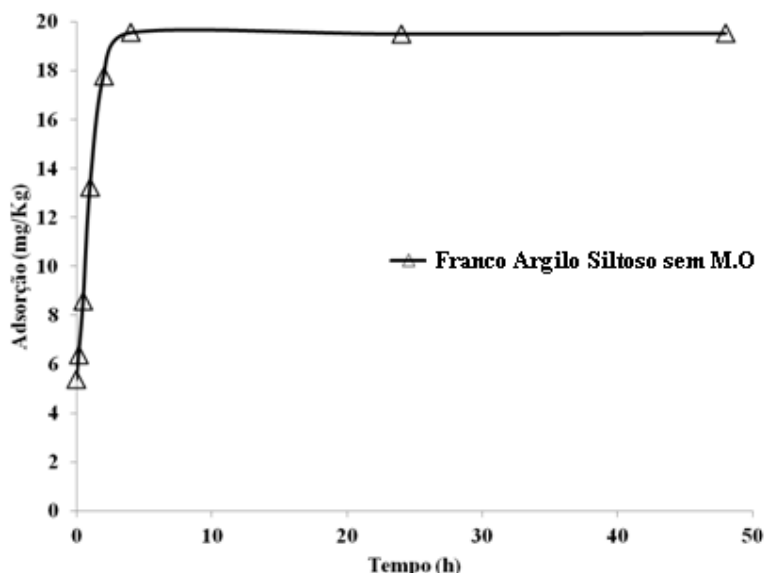


Figura 11 – Cinética de adsorção do Naftaleno para o solo Franco Argilo Siltoso na ausência da matéria orgânica.

Na figura 10, verifica-se que no solo Franco Argilo Siltoso na presença da matéria orgânica, o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 2 h, enquanto que na ausência da matéria orgânica (figura 11) o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 4 h.

Verifica-se nas referidas figuras, mais uma vez, uma grande diferença entre as capacidades de adsorção do Naftaleno na presença e na ausência da matéria orgânica, estando

estes resultados cinéticos de acordo com os trabalhos de Altfelder et al. (2001); Xing & Pignatello, (1996) e Macintyre et al. (1992).

5.6 Isotermas de Adsorção

Nas figuras 12 e 13 são apresentadas as isotermas de adsorção do Naftaleno nos solos Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso na presença e na ausência da matéria orgânica

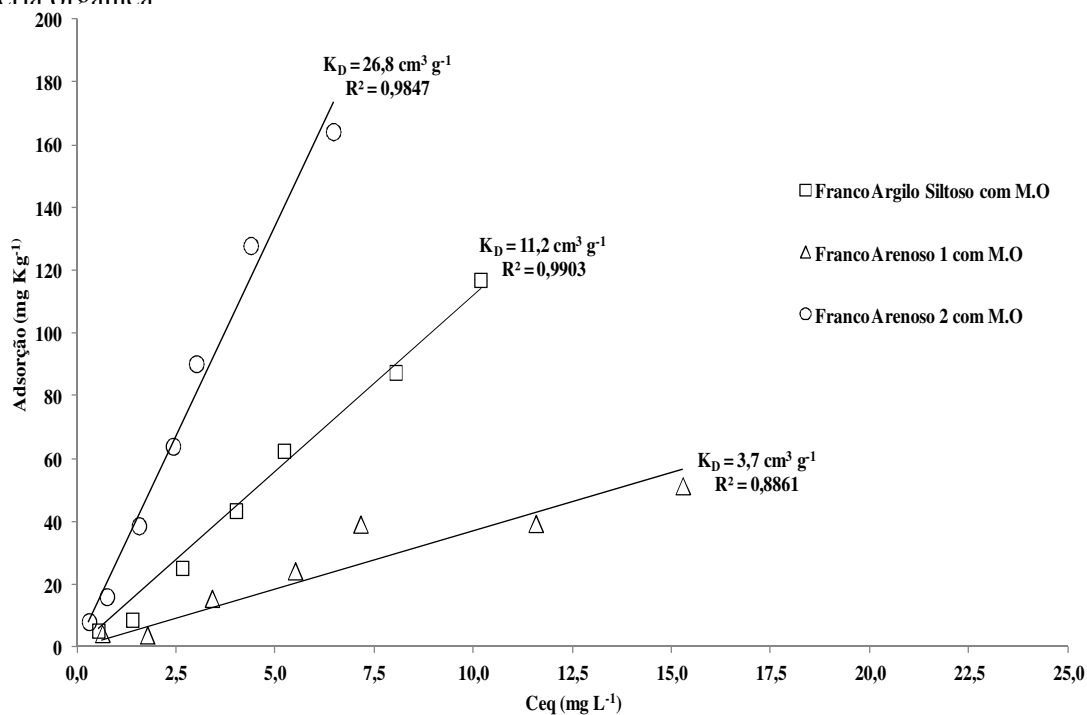


Figura 12 – Isoterma de adsorção do Naftaleno para os solos Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso na presença da matéria orgânica.

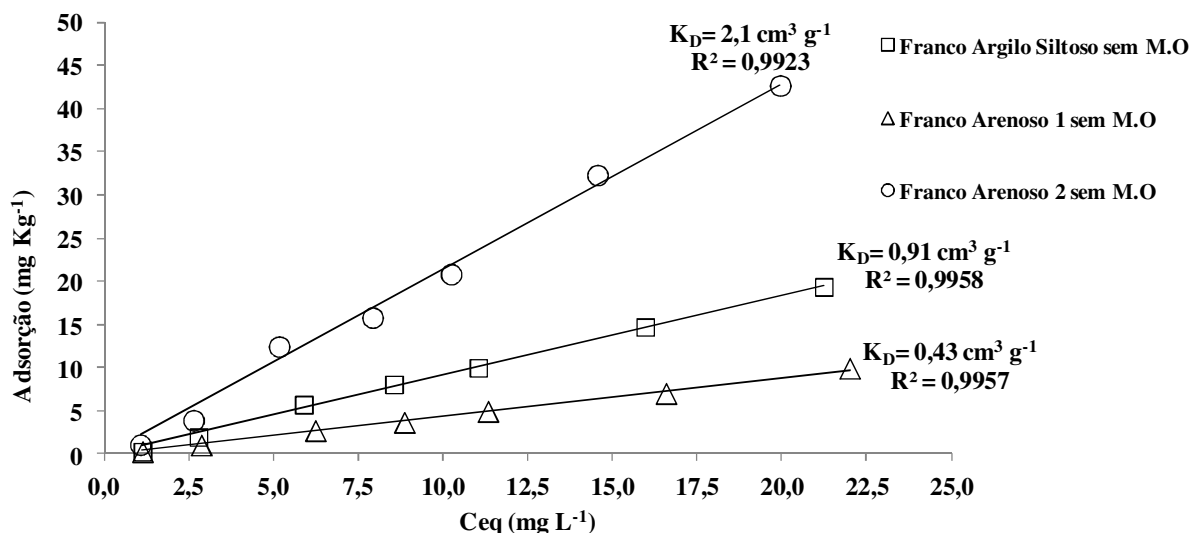


Figura 13 – Isoterma de adsorção do Naftaleno para os solos Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso na ausência da matéria orgânica.

Nas figuras 12 e 13 é possível verificar que o solo Franco Arenoso 1, apresentou o menor valor de K_d , desta forma, este solo, dentre os demais estudados, foi o mais susceptível a uma possível contaminação pelo Naftaleno.

Por outro lado, o solo Franco Arenoso 2, apresentou os maiores valores de K_d , sendo este, considerado o solo mais seguro dentre os estudados, para a proteção do aquífero subterrâneo existente frente a alguma ameaça de vazamento nos tanques de armazenamento de combustível presentes no local, estando esse resultado de acordo com os trabalhos de Muller et. al (2007) e Tunega et al. (2009).

Comparando-se as figuras 12 e 13, verifica-se que os solos sem matéria orgânica apresentaram menores valores de K_d , indicando a importância da matéria orgânica na capacidade de adsorção dos HPAs (Naftaleno) nesses solos, conforme os trabalhos de Lueking et al. (2000) e NAM et al. (1998).

5.7 Caracterização hidrodinâmica com KBr

Nas figuras 14, 15 e 16 são apresentadas as curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas com os solos Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso, na presença e na ausência da matéria orgânica, saturadas na vazão de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min^{-1} e com a concentração de 1 g L^{-1} de KBr.

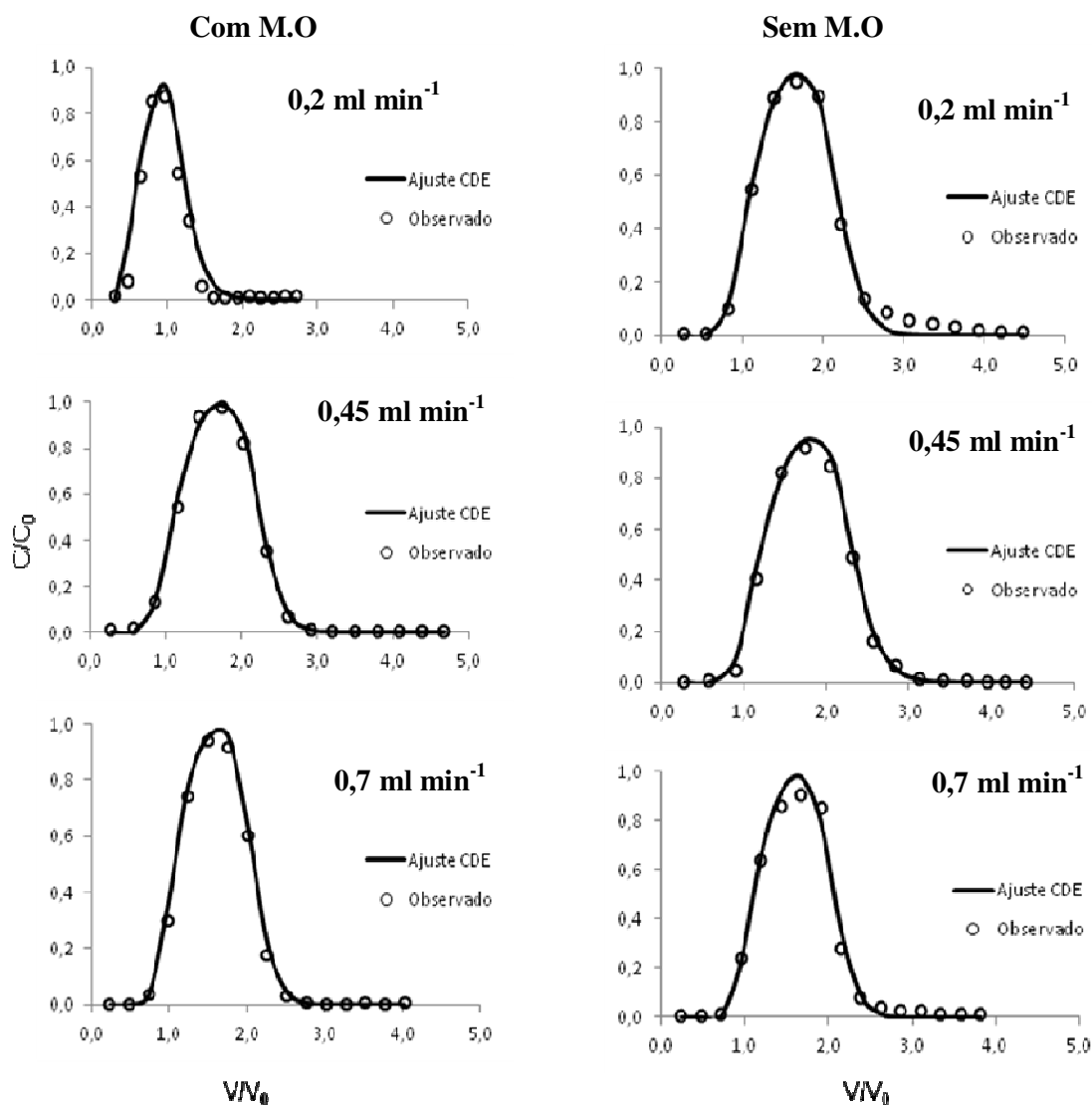


Figura 14 – Curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo Franco Arenoso 1 com M.O e sem M.O nas vazões de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min⁻¹ e na concentração de 1g L⁻¹ de KBr.

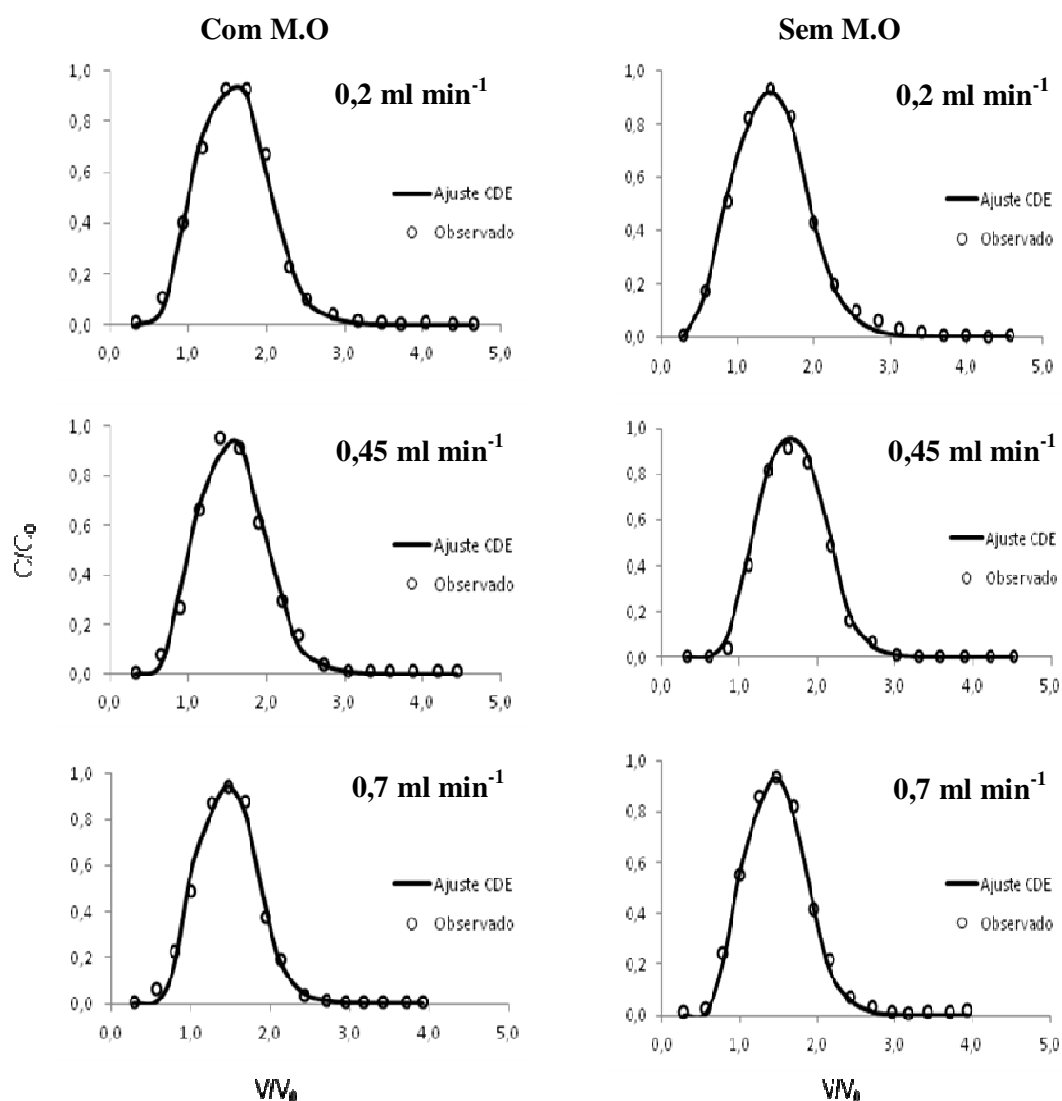


Figura 15 – Curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo Franco Arenoso 2 com M.O e sem M.O nas vazões de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min⁻¹ e na concentração de 1g L⁻¹ de KBr.

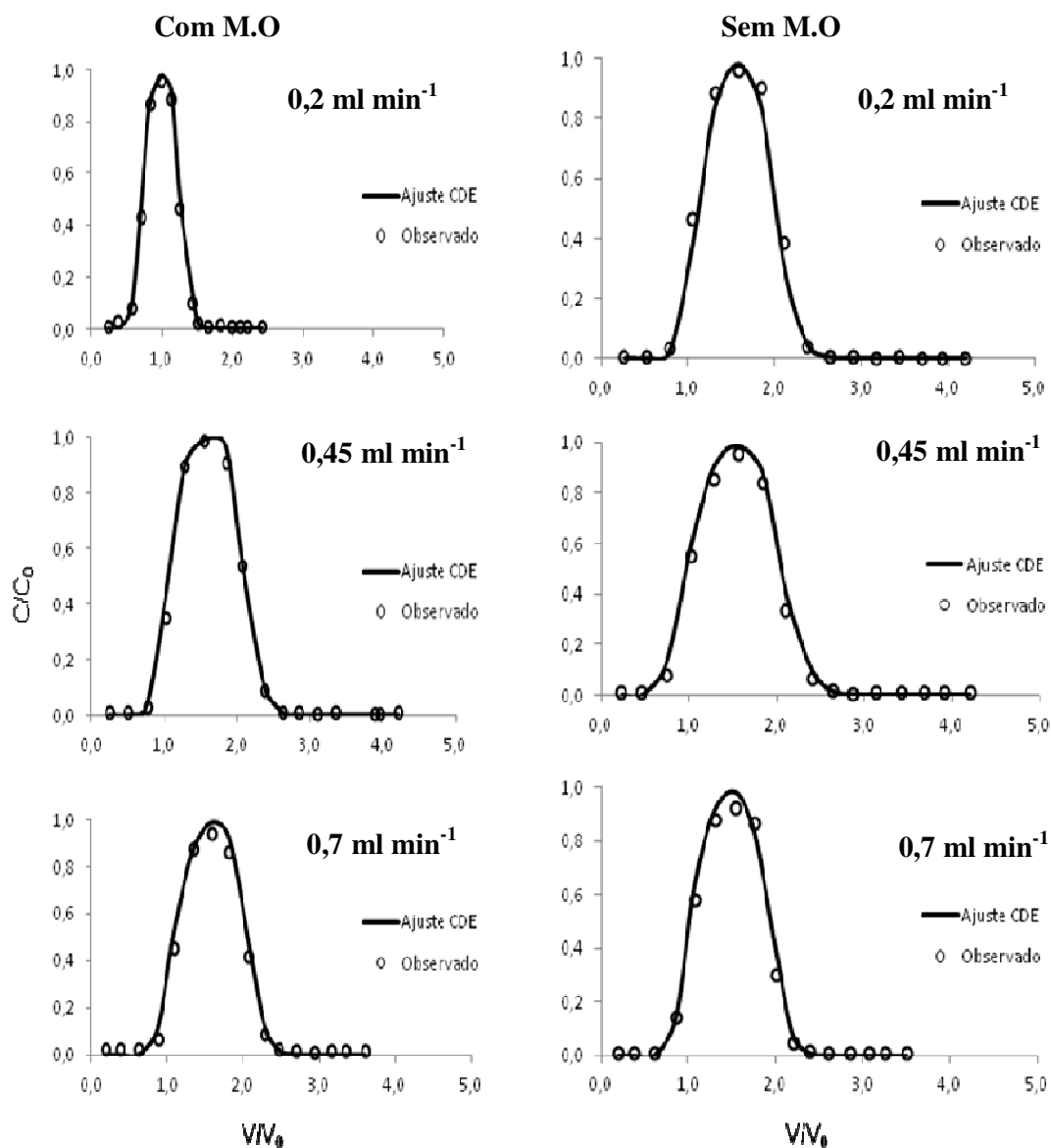


Figura 16 – Curvas médias de eluição do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo Franco Argilo Siltoso com M.O e sem M.O nas vazões de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min⁻¹ e na concentração de 1g L⁻¹ de KBr.

Nas figuras 14, 15 e 16 verifica-se que em geral, além de ter ocorrido uma boa 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/C_0 ; 1,0 V/V_0), confirmando a boa qualidade do KBr como traçador químico, conforme os trabalhos de Carmo et al. (2010); Costa et al. (2006) e Milfont et al. (2006).

Além disso, é possível verificar ainda o bom ajuste feito 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 e na concentração de 1 g L⁻¹ de KBr. Ajustes esses que são confirmados pelos bons valores de r² presentes nas tabelas 07 e 08.

5.7.1 Parâmetros Hidrodinâmicos com KBr

Nas tabelas 07 e 08 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 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso, nas vazões de 0,2; 0,45 e 0,7 ml min⁻¹, na presença e na ausência da matéria orgânica, respectivamente.

Tabela 07 – Valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr para o Solo Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso por vazão e na concentração de 1 g L⁻¹, na presença de matéria orgânica.

Q (ml min ⁻¹)	v (cm h ⁻¹)	D (cm ² h ⁻¹)	R	r ²	λ (cm)	Pe
Franco Arenoso 1						
0,2	7,05	0,72	0,97	0,94	0,10	48,95
0,45	13,20	1,42	1,10	0,99	0,10	46,47
0,7	17,71	1,82	1,08	0,99	0,10	48,65
Franco Arenoso 2						
0,2	6,28	1,61	0,83	0,99	0,25	19,50
0,45	10,52	2,59	0,65	0,99	0,24	20,30
0,7	16,43	4,07	0,71	0,98	0,24	20,18
Franco Argilo Siltoso						
0,2	6,01	0,41	1,27	0,99	0,06	73,29
0,45	11,41	0,76	1,10	0,99	0,06	75,06
0,7	15,16	1,00	1,12	0,98	0,06	75,80

Q - vazão; v - velocidade média da água nos poros; D - coeficiente de dispersão hidrodinâmico; R - fator de retardo; λ - dispersividade; r² - coeficiente de determinação, Pe - n° de Péclet.

Tabela 08 – Valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr para o Solo Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso por vazão e na concentração de 1 g L⁻¹, na ausência de matéria orgânica.

Q (ml min ⁻¹)	v (cm h ⁻¹)	D (cm ² h ⁻¹)	R	r²	λ (cm)	Pe
Franco Arenoso 1						
0,2	5,57	0,67	1,09	0,99	0,12	41,56
0,45	12,41	1,78	1,15	0,99	0,14	34,85
0,7	16,63	2,37	1,13	0,98	0,14	35,08
Franco Arenoso 2						
0,2	5,47	2,01	0,87	0,99	0,36	13,60
0,45	12,20	5,00	0,91	0,99	0,40	12,2
0,7	16,55	6,5	0,97	0,99	0,39	12,73
Franco Argilo Siltoso						
0,2	5,06	0,34	1,25	0,98	0,06	74,41
0,45	11,39	0,80	1,14	0,99	0,07	71,18
0,7	14,77	1,04	1,18	0,99	0,07	71,00

Q - vazão; v - velocidade média da água nos poros; D - coeficiente de dispersão hidrodinâmico; R - fator de retardo; λ - dispersividade; r² - coeficiente de determinação, Pe - n° de Péclet.

Observando as tabelas 07 e 08, verifica-se que os valores médios do fator de retardo R, nos solos Franco Arenoso 1 e Franco Argilo Siltoso com e sem matéria orgânica, na vazão de 0,45 ml min⁻¹ e na concentração de 1 g L⁻¹, ficaram próximos à unidade, indicando que o KBr não sofreu interações nesses dois solos (adsorção ou exclusão). No solo Franco Arenoso 2, é possível verificar que os valores do fator de retardo R, ficaram abaixo da unidade, indicando que os íons Br⁻ sofreram exclusão aniônica, possivelmente em virtude da carga líquida das partículas de argila desse solo ser negativa, conforme observado na tabela 06 (análises químicas) pela diferença entre o pH_{H2O} e pH_{KCl}.

Em relação ao n° de Péclet (Pe), verifica-se para os três solos que tanto na presença quanto na ausência da matéria orgânica, o processo predominante de transferência do KBr foi o convectivo.

Nas figuras 17 e 18 são apresentadas as relações entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmico e a velocidade média da água nos poros para cada solo na presença e na ausência da matéria orgânica, respectivamente.

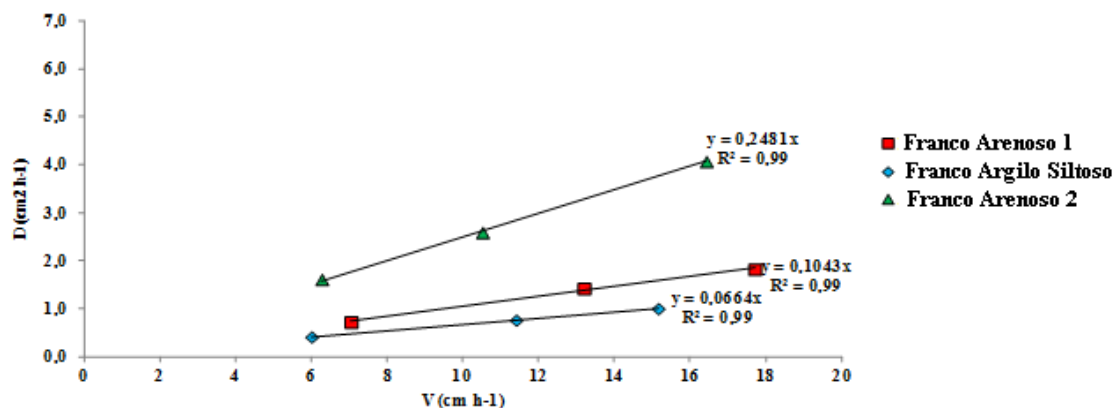


Figura 17 – Gráfico médio da relação entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmico e a velocidade média da água nos poros para o solo Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso na presença da matéria orgânica.

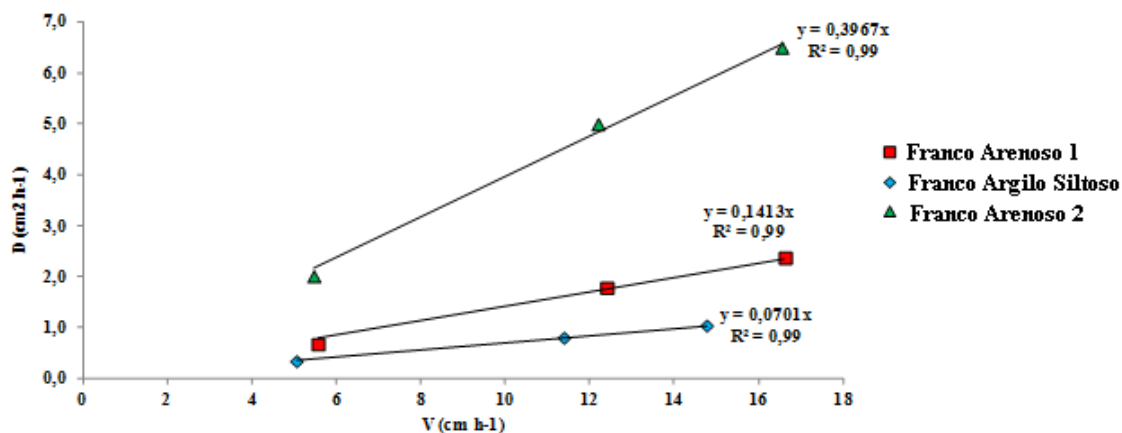
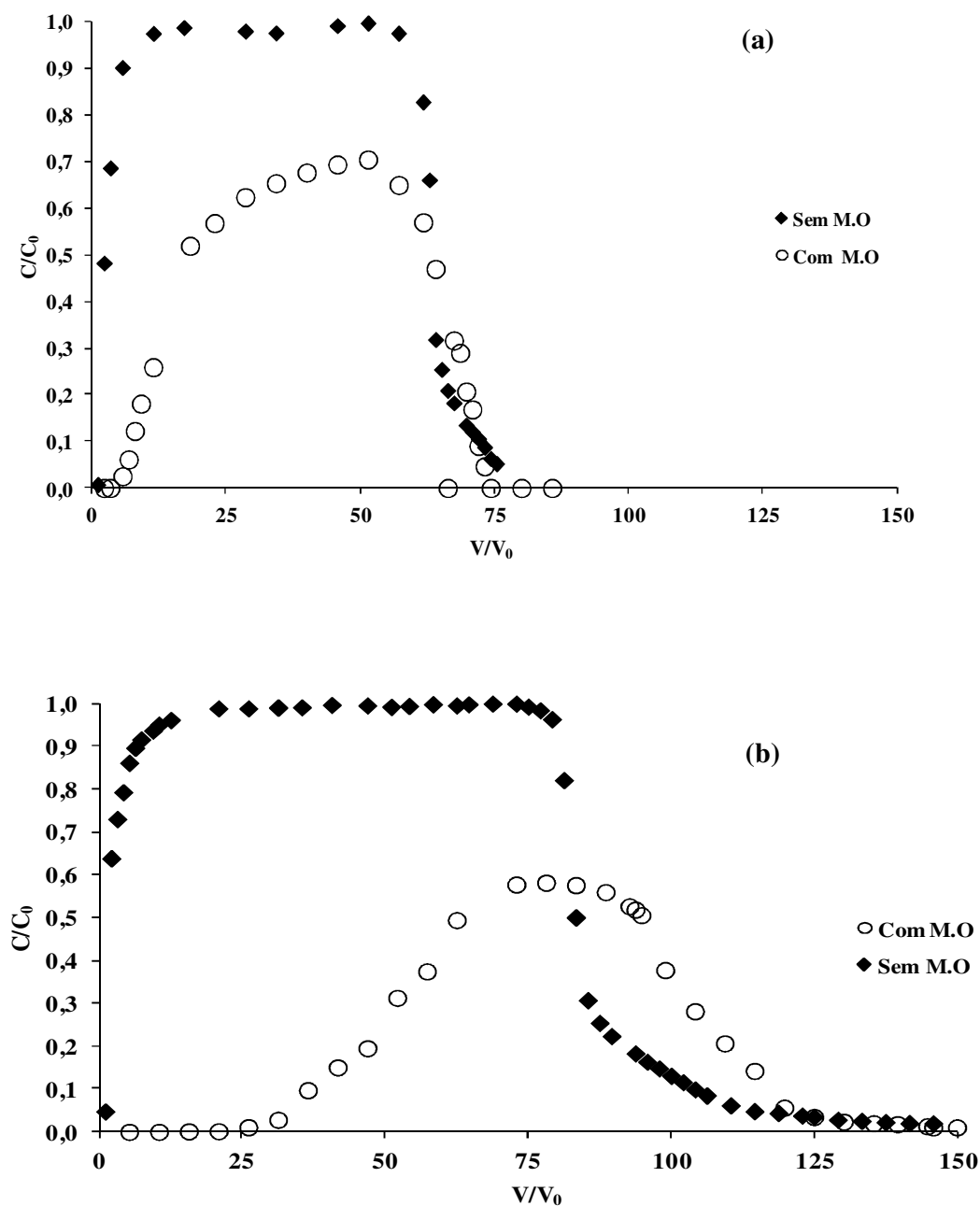


Figura 18 – Gráfico médio da relação entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmico e a velocidade média da água nos poros para o solo Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso na ausência da matéria orgânica.

Conforme pode ser observado pelos valores dos coeficientes de determinação das retas ajustadas para cada solo, constata-se que existe uma relação de linearidade entre os parâmetros D e v tanto na presença quanto na ausência da matéria orgânica. Esses resultados estão de acordo com os trabalhos de Carmo et al. (2010).

5.8 Transporte reativo do Naftaleno

Na figura 19 são apresentadas as curvas médias de eluição do Naftaleno nas colunas do solo Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso com e sem matéria orgânica, na vazão de $0,45 \text{ ml min}^{-1}$ e na concentração de 20 mg L^{-1} de Naftaleno.



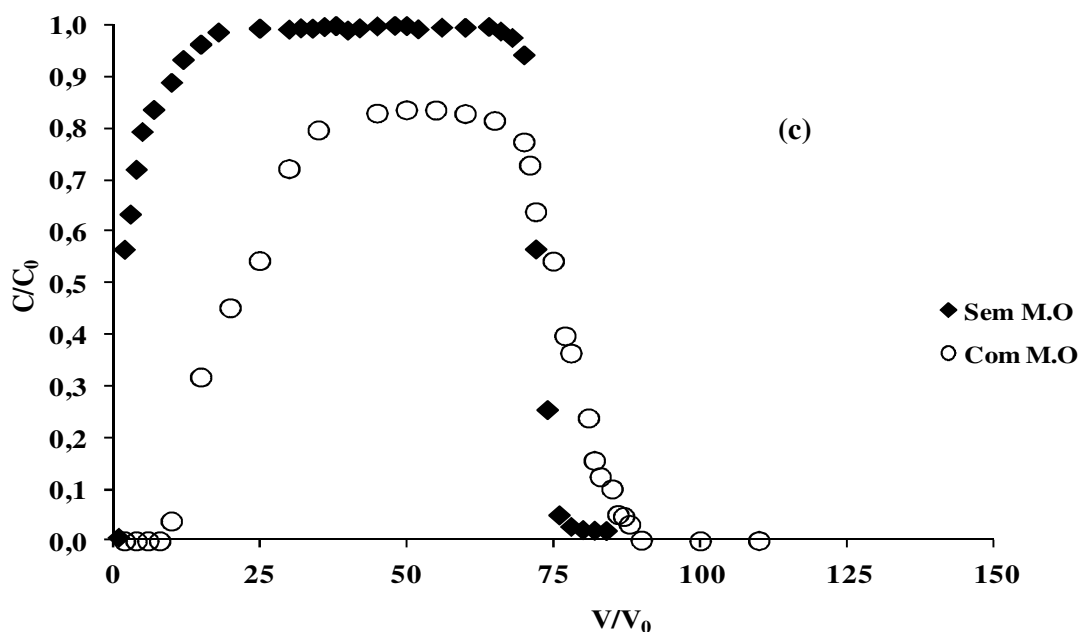


Figura 19 - Curvas médias de eluição do Naftaleno nas colunas do solo Franco Arenoso 1 (a), Franco Arenoso 2 (b) e Franco Argilo Siltoso (c) com e sem matéria orgânica, na vazão de $0,45 \text{ ml min}^{-1}$ e na concentração de 20 mg L^{-1} de Naftaleno.

Na figura 19, podem ser observadas diferenças nas curvas de eluição do naftaleno dos três solos, visto que nos solos sem matéria orgânica, foram detectadas concentrações elevadas de Naftaleno desde os primeiros volumes de poros, valores esses confirmados pelos baixos valores do fator de retardo previstos inicialmente, nos ensaios das isothermas de adsorção, demonstrando assim, mais uma vez, a grande importância da matéria orgânica na retenção de poluentes orgânicos nos solos, conforme demonstrado por Liu et al. (1991).

É possível verificar no solo Franco Arenoso 2 sem matéria orgânica (figura 19B), um ligeiro “tailing” na parte descendente da curva, isso ocorre devido à presença de óxidos de ferro (goethita) no referido solo, conforme demonstrado na literatura (TUNEGA et al. 2009; MULLER et al. 2007) a qual, apresenta uma forte capacidade de adsorção de compostos hidrofóbicos como o Naftaleno, contribuindo assim, de forma significativa com a matéria orgânica para a retenção do Naftaleno e consequentemente, com a proteção dos aquíferos subterrâneos existentes no local.

5.8.1 Caracterização Hidrodinâmica - Naftaleno

Na figura 20 são apresentados os ajustes feitos pelo modelo CDE aos pontos das curvas médias de eluição do Naftaleno nas colunas do solo Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso, com e sem matéria orgânica, na vazão de $0,45 \text{ ml min}^{-1}$ e na concentração de 20 mg L^{-1} .

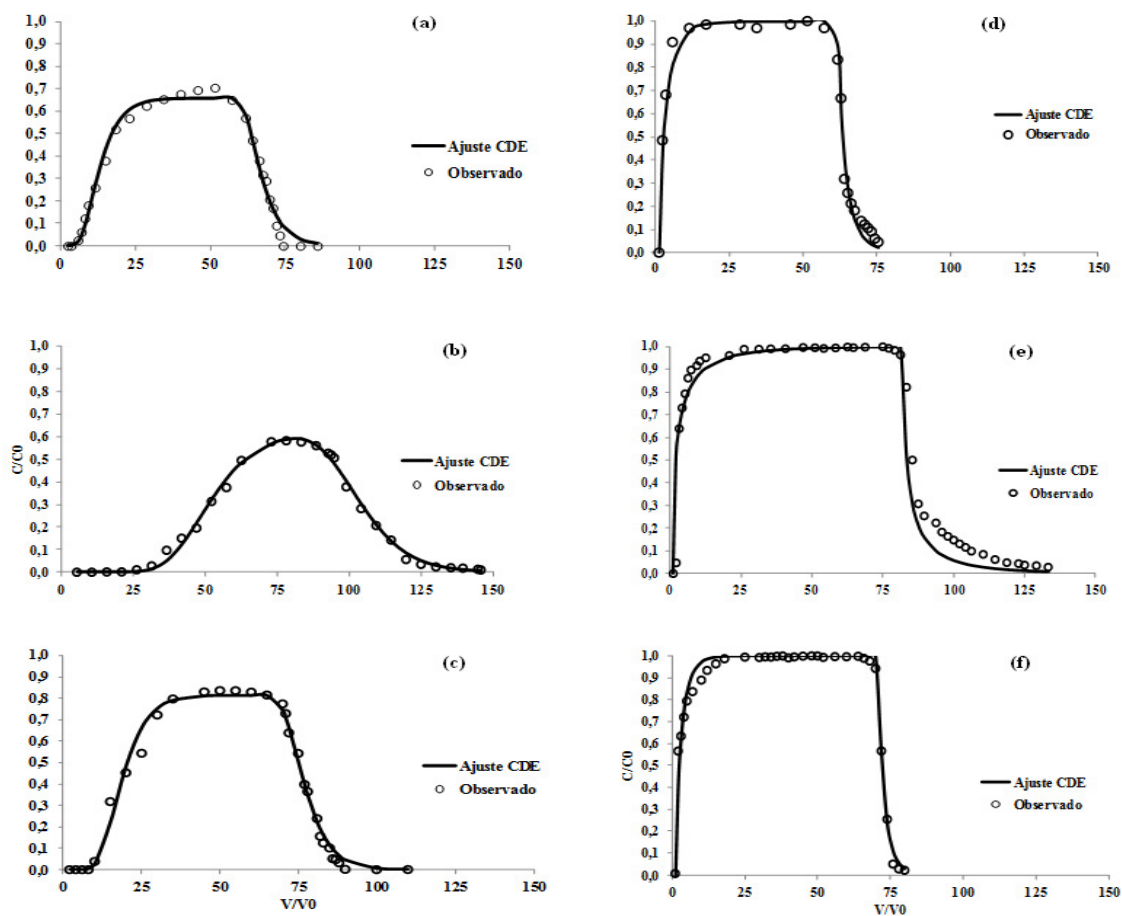


Figura 20 – Curvas médias de eluição do Naftaleno ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solo Franco Arenoso 1 com M.O (a), sem M.O (d); Franco Arenoso 2 com M.O (b) e sem M.O (e) e solo Franco Argilo Siltoso com M.O (c) e sem M.O (f), na vazão de $0,45 \text{ ml min}^{-1}$ e na concentração de 20 mg L^{-1} de Naftaleno.

Na figura 20 foi possível verificar que o modelo CDE, ajustou-se bem aos pontos das curvas médias de eluição do Naftaleno dos três solos com e sem matéria orgânica, o que é confirmado pelos valores de r^2 presentes nas tabelas 09 e 10 que variaram entre 97 e 99%.

Nas tabelas 09 e 10 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 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso com e sem matéria orgânica, na vazão de 0,45 ml min⁻¹.

Tabela 09 – Valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com Naftaleno para o Solo Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso com matéria orgânica na vazão de 0,45 ml min⁻¹ e na concentração de 20 mg L⁻¹ de Naftaleno.

Q (ml/min)	v (cm h ⁻¹)	D (cm ² h ⁻¹)	R	r ²	λ (cm)	Pe
Franco Arenoso 1						
0,45	10,44	48,49	11,82	0,98	4,6	1,07
Franco Arenoso 2						
0,45	10,00	0,84	26,34	0,99	0,28	59,52
Franco Argilo Siltoso						
0,45	10,00	3,00	20,94	0,98	0,3	16,66

Q - vazão; v - velocidade média da água nos poros; D - coeficiente de dispersão hidrodinâmico; R – fator de retardo; λ – Dispersividade; Pe – Número de Péclet; r² – coeficiente de determinação.

Tabela 10 – Valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com Naftaleno para o Solo Franco Arenoso 1, Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso sem matéria orgânica na vazão de 0,45 ml min⁻¹ e na concentração de 20 mg L⁻¹ de Naftaleno.

Q (ml/min)	v (cm h ⁻¹)	D (cm ² h ⁻¹)	R	r ²	λ (cm)	Pe
Franco Arenoso 1						
0,45	10,44	23,89	3,2	0,97	2,28	2,18
Franco Arenoso 2						
0,45	10,00	84,51	4,9	0,97	8,45	0,59
Franco Argilo Siltoso						
0,45	10,00	19,10	3,3	0,98	1,91	2,61

Q - vazão; v - velocidade media da água nos poros; D - coeficiente de dispersão hidrodinâmico; R – fator de retardo; λ – Dispersividade; Pe- Número de Péclet; r² – coeficiente de determinação.

Observando as tabelas 09 e 10, verificou-se que independentemente da presença da matéria orgânica, o solo Franco Arenoso 2 apresentou o maior valor do fator de retardo, enquanto que o solo Franco Arenoso 1 apresentou o menor valor.

Os altos valores do fator de retardo R para o solo Franco Arenoso 2 podem ser explicados pela presença de óxidos de ferro (goethita) em sua composição mineralógica, que segundo consta na literatura, apresentam uma elevada capacidade de adsorção aos compostos poliaromáticos. (ANGOVE et al. 2002; MULLER et al. 2007 e TUNEGA et al. 2009).

Na ausência da matéria orgânica, os valores do fator de retardo R para os solos Franco Arenoso 1 e Franco Argilo Siltoso apresentaram valores de R baixos e praticamente semelhantes quando comparados com os valores obtidos com o solo Franco Arenoso 2.

É possível ainda observar que na ausência da matéria orgânica, houve um aumento na mobilidade no Naftaleno nos três solos, o que demonstra a grande importância da matéria orgânica no retardo e fixação de poluentes orgânicos que são transportados em direção aos aquíferos subterrâneos nos solos antropizados dos grandes centros urbanos, conforme os trabalhos de LEE et al. (2002).

Em relação à dispersividade, pode-se observar na tabela 09 que na presença de matéria orgânica, o solo Franco Arenoso 1 apresentou-se como sendo o mais dispersivo, enquanto que os solos Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso apresentaram valores próximos. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por CAMRO et al. (2000).

Já na ausência de matéria orgânica (tabela 10), o solo Franco Arenoso 2 apresentou uma maior dispersividade, enquanto que o solo Franco Argilo Siltoso, apresentou a menor.

Quanto ao número de Péclet (Pe), verificou-se que na presença da matéria orgânica, apenas o solo Franco Arenoso 1, apresentou o processo difusivo ($Pe < 10$), como processo predominante de transferência do Naftaleno, enquanto que para os dois outros solos, o processo predominante foi o convectivo ($Pe > 10$). Já na ausência da matéria orgânica, foi possível verificar que o processo de transporte difusivo passou a predominar nos três solos ($Pe < 10$).

6. CONCLUSÕES

- 1- A matéria orgânica foi o constituinte dominante para a retenção do Naftaleno nos três solos: O teor de matéria orgânica dos solos urbanos controlou o processo de sorção do Naftaleno em direção às águas subterrâneas;
- 2 - O naftaleno é móvel nos solos sem matéria orgânica;
- 3- Na presença de matéria orgânica, o solo Franco Arenoso 1 foi o mais dispersivo dos três solos e o menos reativo, ou seja, em condições naturais, foi o solo que apresentou a maior susceptibilidade à contaminação pelo Naftaleno.
- 4- Na ausência de matéria orgânica, o Franco Arenoso 2 foi o mais dispersivo dos três solos e o mais reativo ao naftaleno, tendo apresentado assim, um bom potencial de adsorção em comparação aos dois outros solos;
- 5- O modelo CDE apresentou um bom ajuste aos pontos das curvas médias de eluição do traçador (KBr) e do Naftaleno;
- 6- Independente da presença de matéria orgânica, a Franco Arenoso 2 apresentou os maiores valores de adsorção do Naftaleno, enquanto que o solo Franco Arenoso 1 apresentou os menores valores.
- 7- No solo Franco Arenoso 2 foi verificado um aumento na capacidade de adsorção em função da presença de óxidos de ferro (goethita).
- 8- Na presença da matéria orgânica, o processo de transporte predominante para o solo Franco Arenoso 1, foi do tipo difusivo, enquanto que para os solos Franco Arenoso 2 e Franco Argilo Siltoso prevaleceu o processo convectivo.
- 9- Na ausência da matéria orgânica, o processo de transporte predominante para os três solos foi o difusivo.
- 10- Espera-se que os resultados obtidos nesse trabalho auxiliem na adoção de medidas que evitem a contaminação dos aquíferos subterrâneos pelo Naftaleno, em acidentes/vazamentos envolvendo tanques de armazenamento de combustíveis da Região Metropolitana do Recife, PE.

7. REFERÊNCIAS

- AHANGAR, A.G.; SMERNIK, R.J.; KOOKANA, R.S. and CHITTLEBOROUGH , D.J.. Clear effects of soil organic matter chemistry, as determined by NMR spectroscopy, on the sorption of diuron. **Chemosphere**. v.70, p.1153-1160, 2008.
- ALTFELDER, S. T. STRECK, M.A. MARAQA, AND T.C. VOICE. Nonequilibrium sorption of dimethylphthalate—Compatibility of batch and column techniques. **Soil Science Society American Journal** . v.65, p.102–111, 2001.
- BAJRACHARYA, K. D.A. BARRY. Nonequilibrium solute transport parameters and their physical significance: numerical and experimental results. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.24, p. 185-204, 1997.
- BAMFORTH, S.; SINGLETON, I. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.80, n.7, p.723-736, 2005.
- BAYARD, R. L. BARNA, B. MAHJOUR, and R. GOURDON. Investigation of naphthalene sorption in soils and soil fractions using batch and column assays. **Environmental. Toxicology. Chemistry**. V.17, p.:2383–2390, 1998.
- BEAR, J. Dynamics of fluid in porous media. American Elsevier Publishing Company, Inc. New York. 1972.
- BEIGEL, C. E. BARRIUSO, and L. DI. PIETRO. Time dependency of triticonazole fungicide sorption and consequences for diffusion in soil. **Journal Environmental Quality**. v. 26, p.1503–1510, 1997.
- BIGGAR, J.W.; NIELSEN, D.R. Miscible displacement and leaching phenomenon. Irrigation and Agricultural Lands. **American Society Agricultural**. v.11, p.254-274, 1967.
- BIGGAR, J.W. NIELSEN, D.R. Spatial variability of the leaching characteristics of a Field soil. **Water Resource Research**, v. 12, p. 78-84, 1976.
- BOUCHARD, D.C. Sorption of vinclozolin and atrazine on four geosorbents. **Pesticides Science**. v.55, p.1095–1102, 1999.
- BOULDING, R. ;GINN, J. S. Practical handbook of soil, vadose zone, and ground-water contamination: assessment, prevention, and remediation. 2. ed. CRC Press,

2003. 691 P.
- BUCKINGHAM, E. Studies on the movement of soil moisture. **Bureau Soils**, v.38, 1907.
- BRION, D.; E. PELLETIER. Modelling PAHs adsorption and sequestration in freshwater and marine sediments. **Chemosphere** v. 61, p. 867–876, 2005.
- CARMICHAEL, L.M.; PFAENDER, F.K. The effect of inorganic and organic supplements on the microbial degradation of phenanthrene and pyrene in soils. **Biodegradation**, v.8, n.1, p.1-13, 1997.
- CARMO, A.I.; ANTONINO, A.C.D.; NETTO, A.M.; CORRÊA, M.M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.14, n.7, p.698–704, 2010.
- CAMRO, A.M.; HUNDAL, L.S. & THOMPSON, M.L. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materias: Application of unit equivalent Freundlich coefficients. **Environmental of Science**, v.34, p.4363-4369, 2000.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Acesso em 21 ago 2011. Online. Disponível na Internet http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp
- CHAKRADEO, P.P.; KAYAL, J.J. and BHIDE, S.V. Effect of benzo(a)pireno and methyl(acetoxymethyl)nitrosamine on thymidine uptake and induction of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in human fetal esophageal cells in culture. **Cellular Biology International**, v.17, n.7, p.671-676, 1993.
- CHEN, DIYUN; BAOSHAN XING; WENBIAO XIE. Sorption of phenanthrene, naphthalene and o-xylene by soil organic matter fractions. **Geoderma**. v. 139, p.329–335, 2007.
- CHIEN, YI-CHI. Field study of in situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil on site using microwave energy. **Journal of Hazardous Materials**. v. 199–200, p. 457–461, 2012.
- CORNELISSEN, G. GUSTAFSSON, O. BUCHELI, T.D. JONKER, M.T.O. KOELMANS, A.A. VAN NOORT, P.C.M. Extensive sorption of organic

- compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. **Environmental Science & Technology**. v.39, p.6881–6895, 2005.
- CORSEUIL, H. X. KAIPPER, B. I. A. FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, v.38, n.6, p.1449-1456, 2004.
- COSTA, C.T.F. **CARACTERIZAÇÃO HIDRODISPERSIVA DE UM SOLO ALUVIAL NO SEMI-ÁRIDO DO NORDESTE DO BRASIL**. 2000. 113 p. (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2000.
- DARCY, H. Les Fontaines Publiques de la ville de Dijon. Paris, Victor Dalmont. 1856. 592p.
- DAWSON, J.J.C.; IROEGBU, C.O.; MACIEL, H.; PATON, G.I. Application of luminescent biosensors for monitoring the degradation and toxicity of BTEX compounds in soils. **Journal of Applied Microbiology**, v.104, p.141–151, 2008.
- de JONGE, L.W. H. DE JONGE, P. MOLDRUP, O.H. JACOBSEN, and B.T. CHRISTENSEN. Sorption of prochloraz on primary soil organo-mineral size separates. **Journal Environmental Quality**. v.29, p.206–213, 2000.
- DENNIS, T.L. Perspective on ecotoxicology of PAHs to fish. **Human and Ecological Risk Assessment**. v.13, p. 302–316, 2007.
- DOICK, K.J. E. KLINGELMANN, P. BURAUER, K.C. JONES and K.T. SEMPLE. Long-term fate of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil. **Environmental Science Technology**. v.39, p.3663-3670, 2005.
- DOUBEN, P.E.T. PAHs: an ecotoxicological perspective. John Wiley and Sons, 2003. 392 p.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa, 212 p. 1997.

- ENELL A, REICHENBERG F, EWALD G, WARFVINGE P. Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. **Chemosphere**, v.61, p. 1529–1538, 2005.
- ESTADOS UNIDOS. **Soil survey manual**. Washington, Soil Conservation Service – Department of Agriculture (USDA. Agriculture Hand-book. v.18, 503 p. 1951.
- FERREIRA, P.A. et al. Transporte no solo de solutos presentes na água residuária do café Conilon. **Acta Scientiarum Agronomy**. v.28,n.1,p.29-35,2006.
- FETTER, C. W. Contaminant hydrogeology. Macmillian Publish Company, New York. 1993. 458 p.
- FREEZE, R.A;CHERRY, J.A.– Groundwater. Prentice Hall, Inc. U.S. 1979. 604 p.
- GABER, H.M.; INSKEEP, W. P.; COMFORT, S.D. e WRAITH, J.M. Nonequilibrium transport of atrazine through large intact soil cores. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, p. 60-67, 1995.
- GAMST, J. T. OLESEN, H. DE JONGE, P. MOLDRUP, and D.E. ROLSTON. Non-singularity of naphthalene sorption in soil: Observations and the two-compartment model. **Soil Science Society American Journal**. v.65, p.622–1633, 2001.
- GAMST, J. T. OLESEN, H. DE JONGE, P. MOLDRUP, and D.E. ROLSTON. Non-singularity of naphthalene sorption in soil: Observations and the two-compartment model. **Soil Science Society American Journal**. v.65, p.622–1633, 2001.
- GAUDET, J.P. Transferts d'eau et de soluté dans les sols non-saturés. Mésures et simulation. Grenoble. Thèse (Doctorat) – Université Joseph Fourier. 1977.
- GAUDET, J.P.; JEGAT, H.; VACHAUD, G.; WIERENGA, P. Solute transfert, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. **Soil Science Society of America Journal**, v.41, n. 4, 1977.
- GAUDET, J.P.; JEGAT, H.; VACHAUD, G.; WIERENGA, P. Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. **Soil Science Society of America Journal**, v.41, n. 4, 1977.
- GIBERT, JANINE; DANIELOPOL, DAN; STANFORD, JACK ARTHUR.

- Groundwater Ecology.** Academic Press, 1994. 571 P.
- GUO, X.; LUOA, L.; MA, Y.; ZHANG, S. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate organic matters. **Journal of Hazardous Materials.** v.173, p.130–136, 2010.
- HEUVEL H; P.C.M. NOORT, Competition for adsorption between added phenanthrene and in situ PAHs in two sediments. **Chemosphere.** v.53, p.1097–1103, 2003.
- HILLEL, DANIEL. **Environmental Soil Physics.** San Diego, CA, Academic Press. 1998, 771p.
- HWUANG S.; T.J. CUTRIGHT, Preliminary evaluation of PAH sorptive changes in soil by Soxhlet extraction. **Environmental International.** v.30, p.151–158, 2004.
- IPCS. 1998. International Programme on Chemical Safety.
- JACKSON, M. L.; LIM, C. H. & ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A. ed. Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, **American Society of Agronomy**, p.101-150, 1986.
- JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; CAMARGO, F.A.O. Biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência e Natura**, UFSM, v. 29, p. 7-24, 2007.
- JURY, W.A.; ROTH, K. **Transfer function and solute movement through soils. Theory and applications.** Birkhäuser Verlag, Baser. 1990. 226 p.
- KAIPPER, B. I. A. Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel. Santa Catarina. 2003. Tese (Doutorado Centro de Ciências Físicas e Matemática) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.
- KASSOMENOS, P.A.; A. KELESSIS, M. PETRAKAKIS, N. ZOUMAKIS; TH. CHRISTIDIS; A.K. PASCHALIDOUA. Air quality assessment in a heavily polluted urban Mediterranean environment through air quality indices. **Ecological Indicators.** v.18, p. 259–268, 2012.
- KAUFMAN, W.J. & ORLOB, G.T. An evaluation of ground-water tracers. **American**

- Geophysical Union**. v. 37, p. 297–306, 1956.
- KIM, Y.J. and M. OSAKO. Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil. **Chemosphere**, v.51, p.387-395, 2003.
- KLAR, A, E. **A Água no Sistema Solo Planta Atmosfera**. São Paulo: Nobel, 1984. 408p.
- KREFT, A.; ZUBER, A. On the physical meaning of dispersion equation and its solution for different initial and boundary conditions. **Chemistry Engineering Science**, v.33, p.1471-1480, 1978.
- LAIRD, D.A.; SAWHNEY, B.L. Reactions of pesticides with soil minerals. In: DIXON, J.B. et al. (Ed). **Soil mineralogy with environmental applications**. 2002.,p.766-794.
- LASSEN, P. M.E. POULSEN, F. STUER-LAURIDSEN and L. CARLSEN. Leaching of selected PAHs and hetero analogues from an organic matrix into synthetic ground water. Influence of dissolved humic material. **Chemosphere**. v.34, p.335-344, 1997.
- LEE, J. HUNDAL, L.S.; HORTON, R.; THOMPSON, M.L. Sorption and transport behaviour of naphthalene in an aggregated soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, p. 1716-1721, 2002.
- LIANG, Y. TSE, M.F. YOUNG, L. WONG, M.H. Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong. **Water Research**, v. 41, p.1303–1311, 2007.
- LIMA, L.J.S. **Transporte de água e de soluto em um Latossolo do Brejo Paraibano: Experimento de campo e parametrização**. 2003. 145 p. (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- LIU, C.C.K. Solute transport modeling in heterogeneous soils: conjunctive application of physically based and system approaches. **Journal of Contaminant Hydrology**, V.3, P.97-111, 1998.
- LIU, Z. JACOBSON, A. M. and LUTHY, R. G. “Biodegradation of naphthalene in aqueous nonionic surfactant systems.” **Applied and Environmental**

- Microbiology**. v.61, p.145–151, 1995.
- LUEKING, A.D. et al. Relationship of soil organic matter characteristics to organic contaminant sequestration and bioavailability. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.29, n.1, p.317-323, 2000.
- MACINTYRE, W.G. T.B. STAUFFER, and C.P. ANTWORTH. A comparison of sorption coefficients determined by batch, column, and box methods on a low organic carbon aquifer material. **Ground Water**. v. 29. p.908–913, 1991
- MACINTYRE, W.G. T.B. STAUFFER, and C.P. ANTWORTH.. A comparison of sorption coefficients determined by batch, column, and box methods on a low organic carbon aquifer material. **Ground Water**. v. 29, p.908–913, 1992.
- MARAQA, M.A. X. ZHAO, R.B. WALLACE, and T.C. VOICE. Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques. **Soil Science Society American Journal** v. 62, p.142–152, 1998.
- MARTINS, J. **Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols: application au transfert du pentachlorophenol en colonnes**. Grenoble I, 1993. 307 p. (Doutorado) - Université Joseph Fourier, , França. 1993.
- MARTINS, J.M.F.; MERMOUD, A. Sorption and biodegradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 33, p. 187-210, 1998.
- McCready, S. SLEE, D.J. BIRCH, G.F. TAYLOR, S. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia. **Marine Pollution Bulletin** v.40, p.999–1006, 2000.
- MCCREADY, S. SLEE, D.J. BIRCH, G.F. TAYLOR, S.. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia. **Marine Pollution Bulletin** v.40, p.999–1006, 2000.
- MCLAUGHLIN, M.J. A review of the use of dyes as soil water traces. **Water SA**. vol. 8, n°4, 1982.
- MEGHARAJ, M. ;BALASUBRAMANIAN RAMAKRISHNAN ; KADIYALA VENKATESWARLU; NAMBRATTIL SETHUNATHAN; RAVI NAIDU. Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective.

- Environment International**. v.37, p. 1362–1375, 2011.
- MIELKE, H.W. WANG, G. GONZALES, C.R. LE, B. QUACH, V.N. MIELKE, P.W. PAH and metal mixtures in New Orleans soils and sediments. **The Science of the Total Environment** v. 281, p.217–227, 2001.
- MILFONT, M.S. Transporte e sorção do agroquímico Paclobutrazol em solos irrigados cultivados com manga.2006.144 p. (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, RECIFE, 2006.
- MILFONT, M. L. B. ; MARTINS, J.M.F. ; ANTONINO, A. C. D. ; GOUVEIA, E. R. ; NETTO, A. M. ; GUINE, V. ; FREIRE, M. B. S. Reactivity of the Plant Growth Regulator Paclobutrazol (Cultar) with Two Tropical Soils of the Northeast Semiarid Region of Brazil. *Journal of Environmental Quality*, v. 37, p. 90-97, 2008.
- MIRANDA, J.H: DUARTE, S.N. Modelo para simulação dinâmica de nitrato em colunas verticais de solo não saturado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**. v.6, n. 2, p. 235-241, 2002.
- MIRANDA, J.H: DUARTE, S.N. Modelo para simulação dinâmica de nitrato em colunas verticais de solo não saturado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**. v.6, n. 2, p. 235-241,2002.
- MIYZAKI, TSUYOSHI. **Water Flow in Soils**. 2.ed. Boca Raton, FL. 2006. 435p.
- MÜLLER, S.; TOTSCHKE, K.U.; KÖGEL-KNABER. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *International European Journal of Soil Science*. v.58, p.918-931, 2007.
- MUSY, A. SOUTIER, M. **Physique du sol**. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse, 1991.
- NAM, K. et al. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene. **Environmental Science and Technology**, Washington, v.32, n.23, p.3785-3788, 1998.
- NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. A some comments on molecular diffusion and hydrodynamic dispersion in porous media. **Journal of Geophysical Research**, v.67, p. 3636-3637, 1962.

- NOVY QUADRI, M.G. TRANSFERTS DE SOLUTES DANS LES SOLS SATURES ET NON SATURES APPLICATION AU PENTACHLOROPHENOL. 1993. 204p. (Doutorado em Génie Mécanique) Laboratoire d'étude des transferts en Hydrologie et Environnement, Université of Grenoble, France, 1993.
- NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. A Importância da Biodegradação Anaeróbica em Aquíferos Impactados por Gasolina e Etanol. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005, Campo Grande/MS. Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande: ABES, 2005. p.576.
- OLESEN, T. J. GAMST, P. MOLDRUP, T. KOMATSU, AND D.E. ROLSTON. Diffusion of sorbing organic chemicals in the liquid and gaseous phases of repacked soil. **Soil Science Society American Journal** v.65, p.1585–1593, 2001.
- PARKER, J.C.; VAN GENUCHTEN, M. TH.; Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, p. 703-708, 1984.
- PATRA, A. K. ; REGO, T.J. Measurement of nitrate leaching potential of a vertisol using bromide as a tracer under rainfed conditions of the Indian semi-arid tropics. **Soil Science**. v.162, p.656-665, 1997.
- PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. **Advanced Agronomy**. v. 69, p.1–73, 2000.
- PREVEDELLO, C.L. **Física do solo com problemas resolvidos**. Curitiba. 1996. p. 9-10.
- QI, S. YAN, J. ZHANG, G. FU, J. SHENG, G. WANG, Z. TONG, S.M. TANG, U.W. MIN, Y. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons aerosols and dustfall in Macao. **Environmental Monitoring and Assessment** , v.72, p.115–127, 2001.
- REICHARDT, K. **A Água em Sistemas Agrícolas**. Manole, 1ª ed. 1990. 188p.
- REICHARDT, KLAUS; TIMM, LUÍS CARLOS. **Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações**. São Paulo : Manole, 2004. 500p.
- REID, B.J. K.C. JONES and K.T. SEMPLE. Bioavailability of persistent organic

- pollutants in Soils and sediments-a perspective on mechanisms, consequences and assessment. **Environmental Pollution**. v.108, p. 103-112, 2000.
- REY-SALGUEIRO, L; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; GARCÍA-FALCÓN, M.S.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C. ;J. SIMAL-GÁNDARA. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in infant foods. **Food Chemistry**, v. 115, p. 814–819, 2009.
- RICHARD, J.Y.; VOGEL, T.M. Characterization of a soil bacterial consortium capable of degrading diesel fuel. **International Biodeterioration & Biodegradation**, London, v.44, n.2-3, p.93-100, 1999.
- ROTH, K. **Lecture notes in soil physics**. Institute of Soil Science, University of Hohenheim. Version 3.2. 1996.
- SAADA, A. et al. Comparison of the hydrophilicity/ hydrophobicity of illites and kaolinites. *Journal of Colloid and Interface Science*, Providence, v.174, n.1, p.185-190,1995.
- SCHNEIDER. M. R. Intemperismo de Fontes de Contaminação em Aquíferos Impactados por Derramamentos de Gasolina e Álcool e a Influência sobre o Risco à Saúde Humana. 2005. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2005.
- SCHWARZENBACH.R.P. *Environmental organic chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1993. 681p.
- SEMPLE, K.T. A.W.J. MORRISS and G.I. PATON. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis." **Journal Soil Science**, v.54, p.809-818, 2003.
- SILLIMAN, S. E.; SIMPSON, E.S. Laboratory evidence of the scale effect in dispersion of solutes in porous media. **Water Resources Research**, v. 23, p.1667-1673, 1987.
- SILLIMAN, S. E.; SIMPSON, E.S. Laboratory evidence of the scale effect in dispersion of solutes in porous media. **Water Resources Research**, v. 23, p.1667-1673, 1987.
- SPOSITO, G. *The Chemistry of soils*. New York: **Oxford University Press**. 277p.

1989

- STYRISHAVE, B. MORTENSEN, M. KROGH, P.H. ANDERSEN, O. JENSEN, J.
Solid-phase microextraction (SPME) as a tool to predict the bioavailability and toxicity of pyrene to the springtail, *Folsomia candida*, under various soil conditions. **Environmental Science & Technology** v.42, p.1332–1336, 2008.
- TUNEGA, D.; GERZABEK, M.H; HABERHAUER, G.; TOTSCHED, K.U.; LISCHKA, H. MODEL STUDY ON SORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS TO GOETHITE. **Journal of Colloid AND Interface Science**, V.330, P.244–249, 2009.
- VAZ F.L., A.M. NETTO, A.C.D. ANTONINO, E.R. GOUVEIA AND J.M.F. MARTINS. Modelling of paclobutrazol biodegradation kinetics in two soils of the semi-arid region of North-East of Brazil. *Quím. Nova*. v.35, p.77-81. 2012.
- VAN GENUCHTEN, M. TH.; PARKER, J.C. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, p. 703-708, 1984.
- VAN GENUCHTEN, M. TH.; PARKER, J.C. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, p. 703-708, 1984.
- VAN GENUCHTEN, M.TH.; WIERENGA, P.J. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, v.40, p. 473-480, 1976.
- VAN GENUCHTEN, M.TH.; WIERENGA, P.J. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, v.40, p. 473-480, 1976.
- VAN GENUCHTEN, M. TH.; WIERENGA, P.J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In methods of soil analysis. I. Physical and Mineralogical methods. **Soil Science Society**. Madison, Wis. 1986.
- WALTER ,T; H.J. EDERER,C. FORST, L. STIEGLITZ. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils in oil contaminated systems. **Chemosphere**. v.41, p.387–397, 2000
- WANIA, F. MACKAY, D.Tracking the distribution of persistent organic pollutants.

- Environmental Science and Technology**. v,30, p.390-396, 1996.
- XING, B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. **Environmental Pollution**. v.111, p. 303–309, 2001.
- XING, B. The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene. **Chemosphere**. vol. 35, n° 3. p.633-642, 1997.
- XING, B. AND J.J. PIGNATELLO. Time-dependent isotherm of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism. **Environmental Toxicology Chemistry** v.15, p.1282–1288, 1996.
- YAMAGUCHI, T. T.G. POULSEN, P. MOLDRUP, and D.E. ROLSTON. Test of HPLC micro-column method for direct measurement of pesticide retardation in soil. **Soils Foundations** v. 40, p.143–148, 2000.
- YAN, W.; CHI, J.; WANG, Z.; HUANG, W.ZHANG, G. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 1823–1830, 2009.
- YANG Y, HOFMANN T, PIES C, GRATHWOHL P. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to carbonaceous materials in a river floodplain soil. **Environmental Pollution**, v.156, p.1357–1363, 2008.
- YU, FEI; JIE MA; YANQING WU. Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. v. 192, p.1370–1379, 2011.
- YUNKER, M.B.MACDONALD, R.W. VINGARZAN, R.MITCHELL, R.H. GOYETTE, D. SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p.489–515, 2002.
- ZEHE ; FLUHLER, H. Preferential transport of isoproturon at a plot scale tile-drained site. **Journal Hydrology**. V.247, p.100-115, 2001.
- ZHANG JINGHUAN; ZENG JIANHUI; HE MENGCHANG. Effects of temperature and surfactants on naphthalene and phenanthrene sorption by soil. **Journal of Environmental Sciences**. v. 21, p.667–674, 2009.
- ZHANG, W.; ZHUANG, L.; YUAN, Y.; TONG, L.; TSANG, D.C.W. Enhancement of

phenanthrene adsorption on a clayey soil and clay minerals by coexisting lead or cadmium. *Chemosphere*. v.83, p.302–310, 2011.