

14º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS SECUNDÁRIOS RESULTANTES DA INJEÇÃO DE OZÔNIO EM SOLO CONTAMINADO

Mauricio Gardinali Junior ¹; Raphael Hypólio ²; Daniela da Conceição Gamito ³;
Ernesto Massayoshi Sumi ⁴

Resumo – O trabalho realizado foi fundamentalmente baseado no levantamento de informações hidrogeológicas e geoquímicas do aquífero livre local, bem como dados referentes à caracterização dos contaminantes orgânicos existentes na zona saturada e contemplou a elaboração do modelo conceitual de fluxo e transporte de contaminantes através da utilização de trabalhos de campo para coleta de amostras de solo e águas subterrâneas e trabalhos de laboratório visando à caracterização hidrogeoquímica do aquífero livre. Os estudos culminaram com trabalhos experimentais em laboratório executados em colunas de solo com 1 dimensão visando determinar como a oxidação química com ozônio pode afetar a mobilidade dos íons metálicos no subsolo, pH e Capacidade de Troca Catiônica dentro de uma zona de tratamento-alvo.

Abstract – The work was mainly based on survey hydrogeological and geochemical information about a free shallow aquifer as well as data relating to the characterization of organic contaminants existing in the saturated zone and included the development of the conceptual model of flow and contaminant transport through use of fieldwork to collect samples of soil and groundwater and laboratory work to hydrogeochemical characterization of the aquifer. The studies led to experimental work performed in the laboratory in soil columns with 1 dimension to determine how the chemical oxidation with ozone can affect the mobility of metal ions in soil, pH and Cation Exchange Capacity within a treatment zone target.

Palavras-Chave – 1. Hidrogeologia 2. Oxidação 3. Ozônio 4. Hidrogeoquímica 5. Remediação

¹Afiliação: Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo/SP, (11) 98455 9343, mauriciogardinali@yahoo.com.br
²Afiliação: Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo/SP, (11) 3091 4145, rhypto@usp.br
³Afiliação: Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo/SP, (11) 3091 4145, daniela.gamito@usp.br
⁴Afiliação: Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo/SP, (11) 3091 4145, ernesto.sumi@gmail.com

1 – INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem-se publicado também muitos estudos referentes ao seu uso em projetos de remediação em áreas contendo concentrações de poluentes orgânicos que se encontram acima dos padrões de qualidade em solo e águas subterrâneas (Interstate Technology Regulatory Council - ITRC, 2005).

Na zona saturada, por se tratar de um gás, a aplicação do ozônio como agente de remediação pode ser vantajosa sobre os oxidantes líquidos comuns devido as limitações de contato com o contaminante apresentada por estes e devido à alta reatividade que o ozônio possui, podendo degradar uma grande variabilidade de contaminantes através de reações de oxidação, por exemplo: organoclorados alifáticos, organoclorados aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, hidrocarbonetos totais de petróleo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, explosivos nitroamina, nitroaromáticos, dioxinas entre outros. (Borden et al., 2011).

O ozônio é um gás altamente reativo, instável, sendo um agente oxidante forte e não seletivo que reage tanto em meio aquoso quanto em meio gasoso. O ozônio tem potencial para aumentar a mobilidade dos metais através de vários processos, portanto deve-se avaliar características do solo e do material do aquífero, ocorrência de concentrações conhecidas de metais pesados, baixo pH ou vulnerabilidade a mudanças de pH e Eh, altos níveis de matéria orgânica natural, metais e baixo teor de água ou teor de água com potencial de declínio devido a injeção de longo prazo do ozônio e/ou ar.

A caracterização das condições geoquímicas específicas da área é essencial para a aplicação da técnica de oxidação química *in situ*, uma vez que o sistema deve ser dimensionado para oxidar os contaminantes, os efeitos das reações de autodecomposição e a Demanda Natural de Oxidante (DNO) intrínseca do aquífero.

Algumas interações com o solo e águas subterrâneas podem ser produtivas com formação de radicais livres que aumentam a taxa de oxidação, enquanto outras reações são não produtivas, podendo-se mencionar o consumo do oxidante por espécies que não são alvos do projeto de remediação. Vários estudos suportam evidências de que a presença natural de óxidos metálicos no solo promove a catálise do ozônio (Borden et al., 2011).

2 – OBJETIVO

Este artigo apresenta os resultados parciais referentes à maneira como a oxidação química com ozônio pode afetar a mobilidade dos íons metálicos no subsolo, pH e Capacidade de Troca Catiónica dentro de uma zona de tratamento-alvo.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Após a conclusão dos trabalhos de campo que visaram o refinamento do modelo conceitual hidrogeológico, conduzidos entre 25 de julho e 06 de setembro de 2011, foi possível concluir a caracterização da área e refinar o modelo conceitual de fluxo e transporte de contaminantes existentes no local.

Os trabalhos experimentais foram realizados a partir da seleção de uma subárea, correspondente ao local onde foi detectada a maior ocorrência de contaminantes em água subterrânea conforme o modelo conceitual (Figura 1). Nesta subárea foram coletadas amostras de solo em 6 pontos através de amostragens contínuas com liners de polietileno com 1 polegada de diâmetro, os quais permitem a coleta de amostras semi-indeformadas de solo e uma composição precisa do perfil litológico da área. As amostragens contínuas permitiram uma maior precisão, tanto para a escolha do posicionamento da seção filtrante de cada poço de monitoramento instalado, como também para a escolha dos intervalos selecionados para composição de amostras de solos encaminhadas ao Laboratório de Hidrogeoquímica III do Instituto de Geociências da USP.

Essas amostras foram coletadas em 5 sondagens (SO-12, SO-13, SO-14, SO-18 e SO-19) realizadas na área da pluma de contaminação existente e em 1 sondagem (SO-15) realizada

fora da área da pluma de contaminação em água subterrânea para caracterização de um branco amostral.

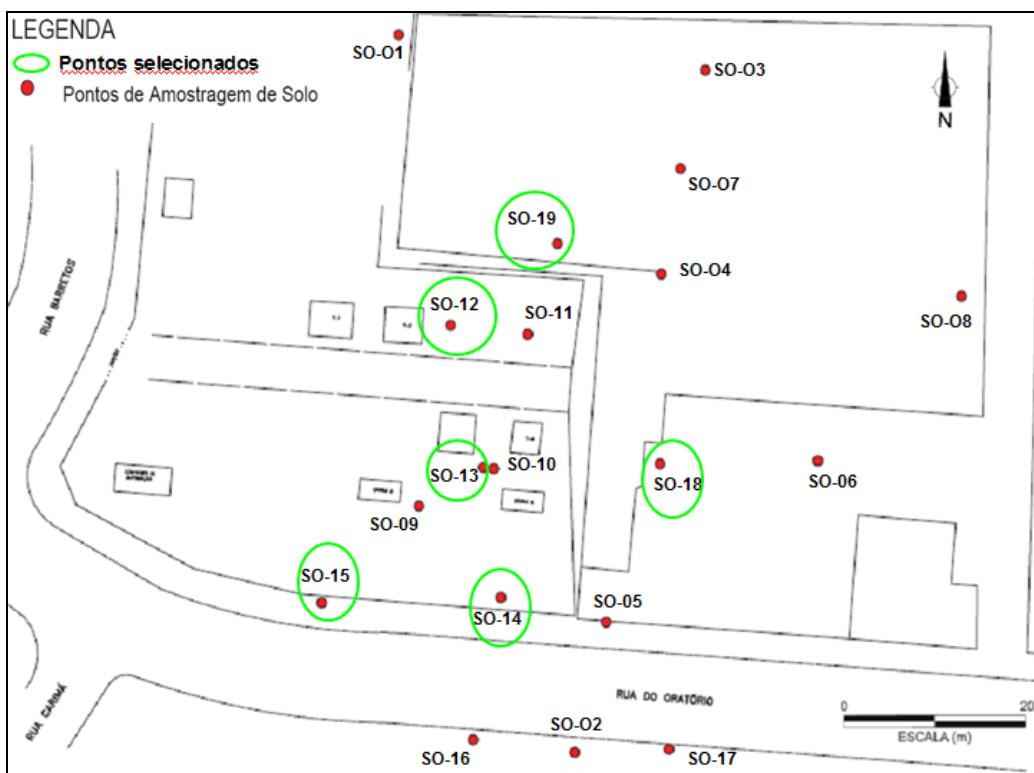


Figura 1 - Localização dos pontos selecionados para análises de solo

No laboratório os liners obtidos ao longo de cada sondagem foram perfilados, compondo o perfil litológico (Figura 2). As tampas pretas indicam a parte superior da amostra e a vermelha indica a parte inferior.



Figura 2 - Liners perfilados no laboratório

A partir da avaliação visual de cada perfil foram escolhidos os intervalos para retirada de amostras simples e compostas, totalizando 35 amostras (AS-01 a AS-35) em 5 pontos diferentes de sondagem, foram executados trabalhos laboratoriais prévios que consistiram na preparação de amostras deformadas (simples e compostas) para a realização de análises granulométricas, Capacidade de Troca Catiônica, pH, Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X, foram executados trabalhos laboratoriais prévios que consistiram na preparação de amostras deformadas (simples e compostas).

Os trabalhos experimentais foram realizados a partir de amostras coletadas em um ponto selecionado com base na representatividade da contaminação existente na zona saturada do

aquífero livre em estudo. A Figura 3 apresenta o ponto selecionado (SO-13 / PM26) com base nos resultados analíticos das amostras de água subterrânea e no posicionamento das plumas de contaminantes existentes.

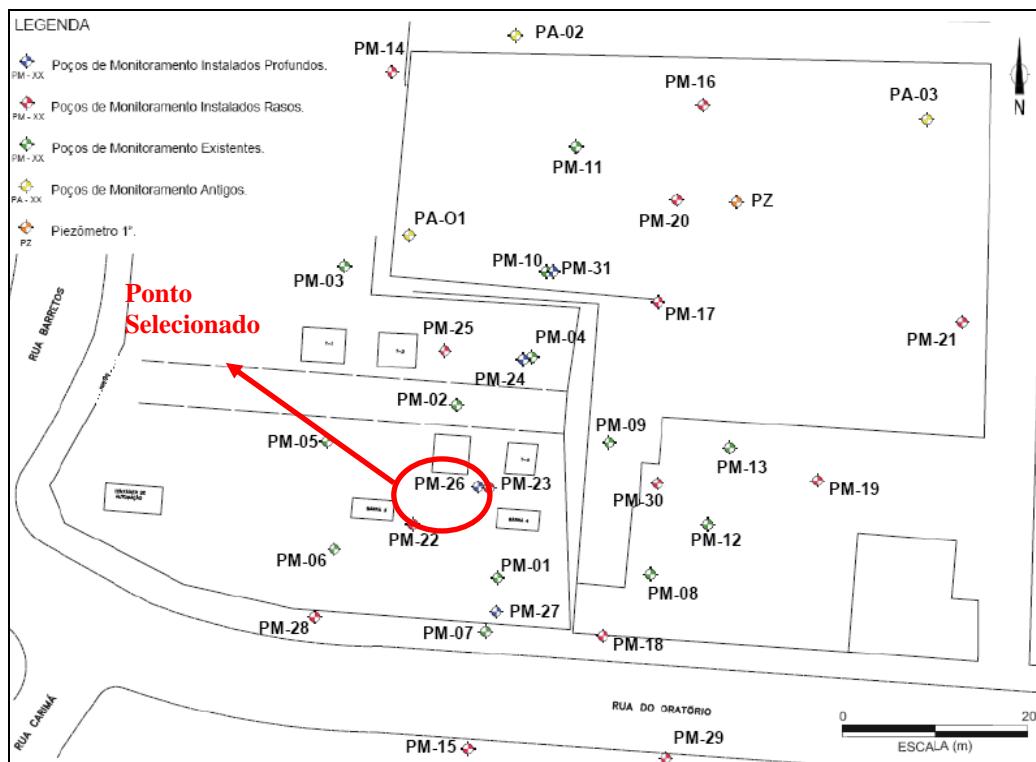


Figura 3 - Localização do ponto selecionado

As amostras selecionadas são provenientes da sondagem SO-13, mesmo ponto onde foi instalado o poço de monitoramento PM-26, estando espacialmente posicionadas em uma região próxima ao centro de massa das plumas de contaminação existentes no aquífero livre e raso em estudo. A Figura 4 apresenta o perfil construtivo e litológico do poço de monitoramento e a localização exata das amostras submetidas à ação do ozônio em laboratório.

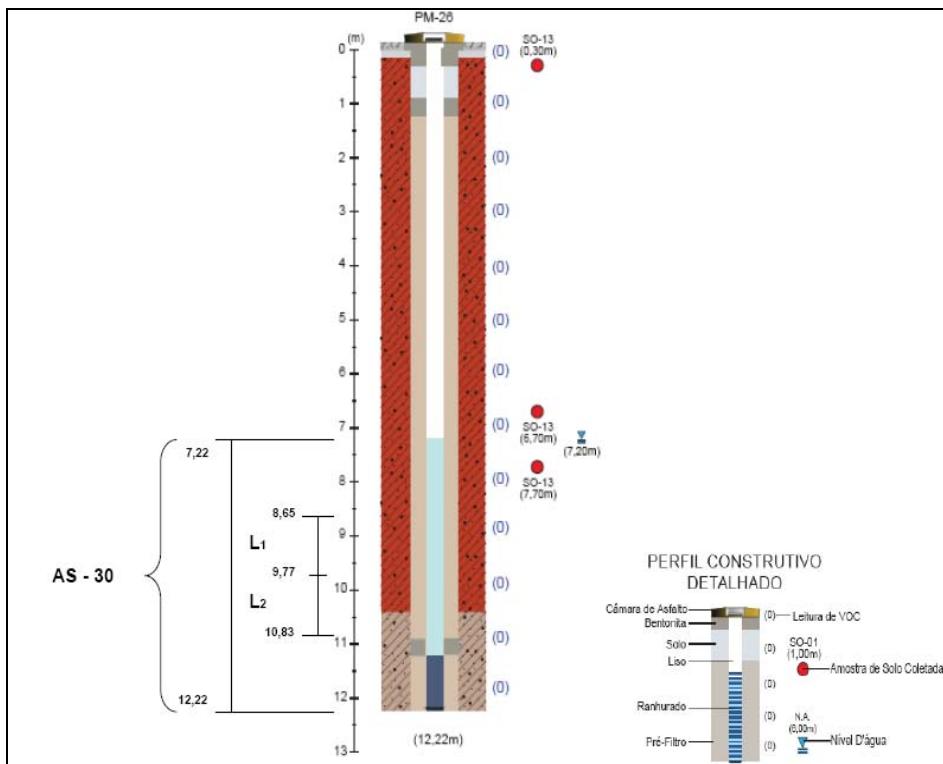


Figura 4 - Localização exata das amostras submetidas à ação do ozônio em laboratório

Os experimentos em laboratório foram conduzidos em colunas construídas diretamente a partir de dois amostradores de PVC transparente utilizados para coleta de amostra indeformada em campo. Os amostradores, com $1\frac{1}{2}$ polegadas de diâmetro, foram coletados durante a execução da sondagem SO-13, compreendendo o horizonte homogêneo e saturado de 8,65 a 9,77 metros e 9,77 a 10,83 metros de profundidade, correspondendo a duas colunas de comprimento $L_1 = 1,12$ m e $L_2 = 1,06$ m, respectivamente. O solo homogêneo referente aos perfis selecionados foi previamente caracterizado conforme os resultados obtidos para a amostra AS-30, apresentados a seguir.

A Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam os resultados referentes à composição química da amostra de solo AS-30, obtida através das análises de Fluorescência de Raios X.

Tabela 1. Composição química da amostra de solo AS-30 para elementos maiores (%)

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	CaO
AS-30	42,73	32,25	9,96	0,19	0,01	0,017	0,01

Tabela 2. Composição química das amostras de solo AS-30 para elementos traço (mg/kg)

Amostra	Cr	Ni	Pb	Zn
AS-30	109	19	6	46

A Tabela 3 apresenta os resultados referentes à composição granulométrica da amostra de solo AS-30, obtida através das análises granulométricas executadas. Os resultados foram projetados em diagrama triangular e classificados segundo SHEPPARD (1954) (Figura 5).

Tabela 3. Composição granulométrica da amostra de solo AS-30

Amostra	Intervalo da amostra (m)	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
AS-30	7,22-12,22	59,91	31,22	8,87

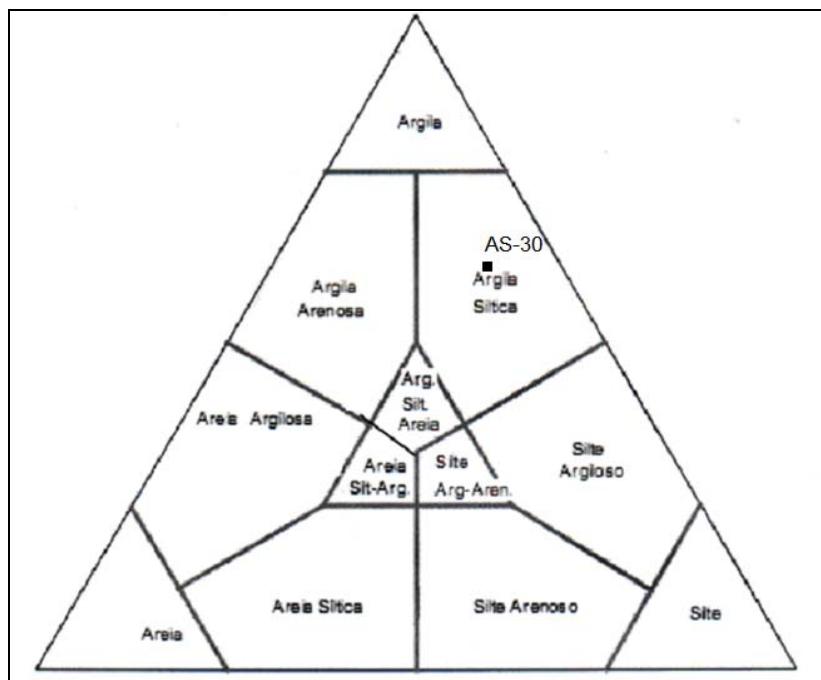


Figura 5 - Projeção em diagrama triangular de Sheppard dos dados granulométricos da amostra de solo AS-30

De acordo com os resultados da análise granulométrica observa-se que o solo em questão é predominantemente argiloso. Argilas são partículas minerais do solo com diâmetros inferiores a 0,002 mm e, mesmo tendo dimensões acima das partículas coloidais (1-10³ nm), possuem características de colóides e, como tal devem ser consideradas. As dimensões reduzidas das argilas conferem a elas superfícies específicas bastante elevadas, com aumento da capacidade de adsorção iônica. (Hypólito, 2011).

Cada uma das duas colunas de comprimento L1 = 1,12 m e L2 = 1,06 m, respectivamente construídas a partir dos amostradores, foram subdivididas em 5 colunas menores de 43 cm de comprimento cada uma para serem submetidas a injeção de ozônio através de colunas de solo (Figura 6).

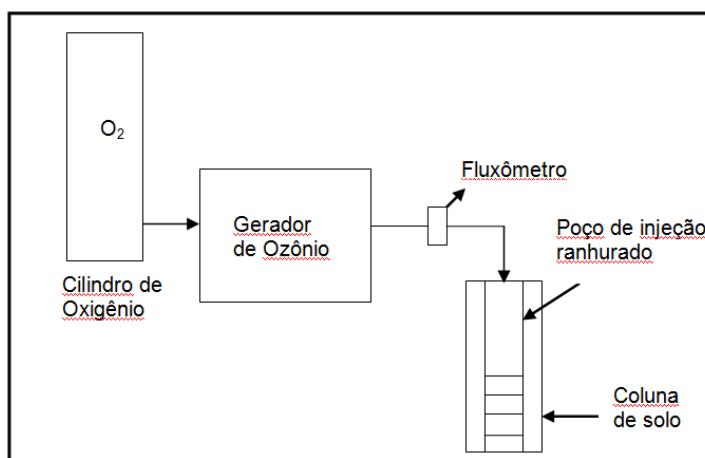


Figura 6 - Esquema do sistema para aplicação de ozônio

Antes da subdivisão das colunas e início do experimento, uma coluna de solo, foi extraída gerando a amostra denominada Coluna 0. Cada uma das outras colunas foram ozonizadas por períodos de tempo diferentes conforme a Tabela 4.

Tabela 4. Períodos de ozonização de cada coluna

Coluna	Comprimento (cm)	Tempo de Ozonização (min)	Identificação de amostras
0	43	0	Coluna 0
1	43	10	Coluna 1
2	43	20	Coluna 2
3	43	30	Coluna 3
4	43	40	Coluna 4

3. RESULTADOS

A Figura 7 apresenta os resultados das amostras encaminhadas ao Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da USP.

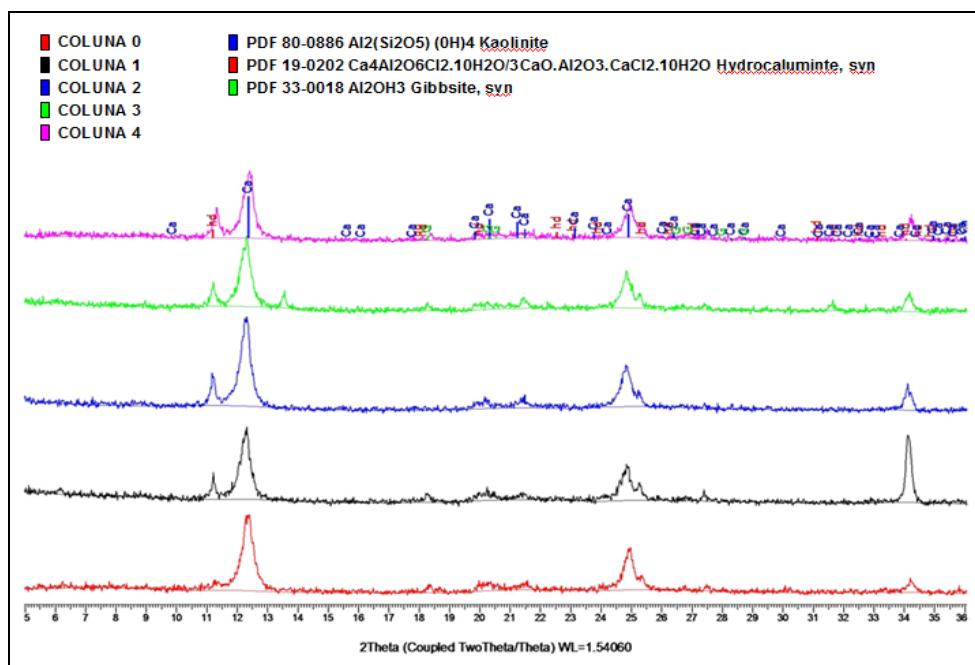


Figura 7 - Resultados da composição mineralógica para as colunas 0, 1, 2, 3 e 4

O resultado aponta a ocorrência predominante de Caolinita, além da ocorrência de Gibsita e Hidrocalumita. A Caolinita é um argilomineral do tipo 1:1, cujas cargas desenvolvidas na superfície do óxido de alumínio resultam de substituição isomórfica, contribuindo para uma elevada Capacidade de Troca Catiónica. Conforme a Figura 6 acima é possível observar que não houve alteração dos argilominerais constituintes do solo em função dos tempos de ozonização de cada coluna.

A Tabela 5, Figura 8, Tabela 6 e Figura 9 contém os resultados referentes à composição química para os elementos maiores e elementos traço das amostras de solo (Coluna 0 a Coluna 4), obtidas através das análises executadas no Laboratório de Fluorescência de Raios - X do IGc/USP.

Tabela 5. Composição química das amostras de solo elementos maiores (%)

Amostra	Coluna 0	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
SiO₂	40,25	46,91	41,27	40,72	41,44
Al₂O₃	33,28	36,07	32,51	33,04	32,79
Fe₂O₃	10,19	10,08	9,94	10,09	10,03
K₂O	0,16	0,21	0,17	0,17	0,17
MgO	<0,01	<0,01	0,10	<0,01	<0,01
MnO	0,020	0,021	0,019	0,020	0,019
CaO	0,04	0,03	0,40	0,03	0,03

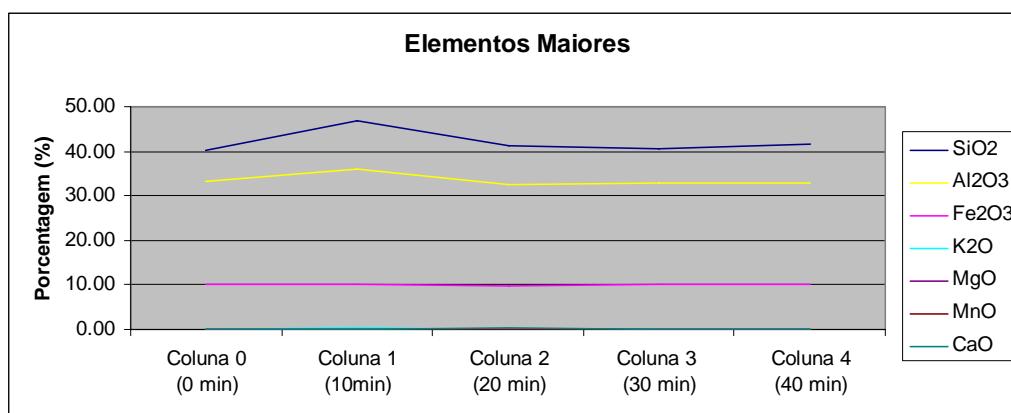


Figura 8 - Resultados de análises químicas para as colunas 0, 1, 2 , 3 e 4 elementos maiores

Foi observada pouca variação em relação aos elementos maiores, apenas o SiO₂ apresentou um sensível incremento ao longo do processo de ozonização.

Tabela 6. Composição química das amostras de solo elementos traço (mg/kg)

Amostra	Coluna 0	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
Cr	97	97	98	105	108
Ni	18	16	19	19	18
Pb	6	8	6	6	7
Zn	46	48	55	46	46

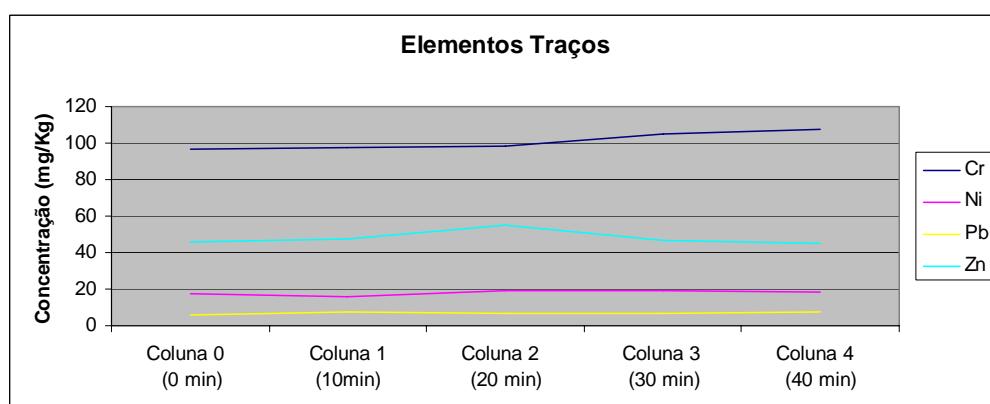


Figura 9 - Resultados de análises químicas para as colunas 0, 1, 2 , 3 e 4 elementos traço

Para os elementos traço também foi observada pouca variação, apenas o Cr apresentou um sensível incremento ao longo do processo de ozonização.

As determinações de pH e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) dos solos foram realizadas no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Solos e Recursos Ambientais do Instituto Agronômico de Campinas após a realização do Experimento 1.

A C.T.C. é determinada em pH = 7, calculada pela Soma de Bases (Ca, Mg, Na e K) e Acidez Total (H^+ + Al^{3+}). A Figura 10 apresenta os Resultados de CTC obtidos em função do tempo de ozonização de cada coluna.

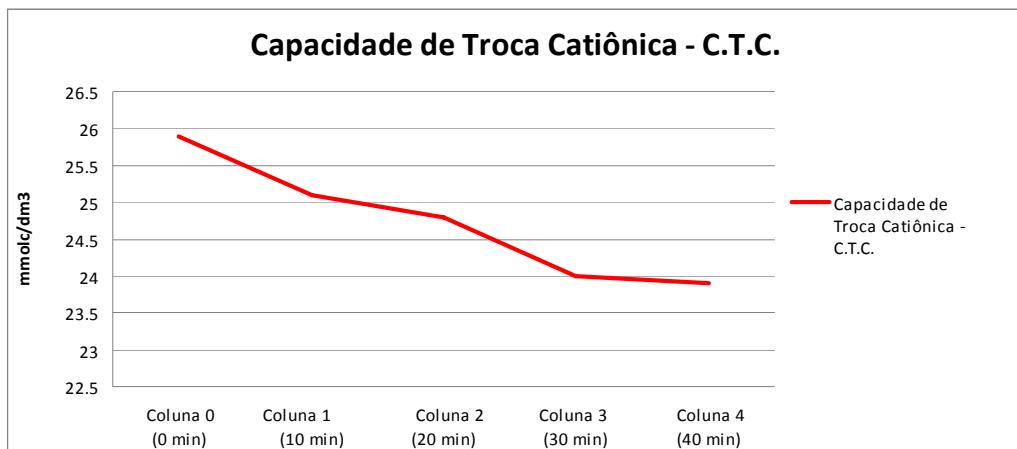


Figura 10. Variação da Capacidade de Troca Catiônica

De acordo com os resultados observados no gráfico acima é possível observar uma queda nos níveis de Capacidade de Troca Catiônica do solo submetido ao processo de ozonização durante o experimento, variando de 25,9 mmolc/dm³ a 23,9 mmolc/dm³.

BIBLIOGRAFIA

Borden, R.C. et al. (eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, doi: 10.1007/978-1-4419-7826-4_4, Springer Science+Business Media, LLC 2011.

Interstate Technology Regulatory Council - ITRC, *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*, 2nd edition, January 2005.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. (2011). Geoquímica da interação: água, rocha, solo: estudos preliminares. São Paulo. Editora All Print. 450 p.

SHEPPARD, F. D. (1954). Revised Nomenclature for depositional Features. Amer. Ass. Per. Geol. Bull., Tulsa. V 36, n. 10, p. 1902-1912.