

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÍNIMA EM QUE OCORREM HIDROCARBONETOS EM FASE LIVRE EM UM SOLO DE SÃO PAULO¹

Marcia Bragato²
Wagner Monteiro dos Santos³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴

Resumo

Os solos contaminados são considerados resíduos sólidos. Porém, para solos contaminados com hidrocarbonetos líquidos é importante determinar a concentração a partir da qual os hidrocarbonetos começam a ocorrer em fase livre, o que obriga à alteração da forma de tratamento deste resíduo. Este trabalho visa determinar a concentração onde se inicia a ocorrência de fase livre de benzeno em um solo de São Paulo. Foram preparadas colunas de solo úmido ao qual se adicionaram diferentes concentrações de benzeno como contaminante. Estas colunas foram deixadas em repouso por 24 h, coletando-se os percolados liberados. Após este período, se analisou os percolados quanto à presença de fase sobrenadante de benzeno. Verificou-se o efeito da percentagem de umidade e da altura da coluna de solo sobre a formação de fase livre de benzeno. Os resultados indicam, que a partir de 35% de umidade a percolação começa a ocorrer, sendo que quanto maior a altura da coluna de solo e a umidade, menor o teor de contaminação necessário para que a fase livre orgânica ocorra. No solo estudado, 2% de contaminação foi suficiente para formar fase orgânica livre a 40% de umidade e 45 cm de altura de coluna de solo.

Palavras-chave: Solo, Hidrocarbonetos, Fase livre.

¹ 60^o Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho, Minas Centro – Centro de Convenções e Feiras.

² Doutoranda, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais-Escola Politécnica da USP.

³ Estagiário, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais-Escola Politécnica da USP

⁴ Prof. Associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Escola Politécnica da USP.

1. INTRODUÇÃO

Solos são sistemas compostos por vários constituintes minerais e orgânicos intimamente ligados, os quais formam um complexo de adsorção coloidal, capaz de reter a umidade e outros nutrientes essenciais ao crescimento das plantas.[1] Além da adsorção, a heterogeneidade e grande área superficial do solo permitem que líquidos sejam absorvidos, sem alterações significativas das propriedades do solo.[2]

O solo contaminado é normalmente tratado como um resíduo sólido, dentro dos sistemas de gerenciamento de resíduo. Entretanto, a heterogeneidade e o fato de os poluentes estarem apenas adsorvidos no solo podem interferir neste procedimento.[3] Assim, é necessário conhecer como a percolação, isto é, a liberação de resíduos líquidos, varia em função das condições de estocagem ou manuseio. Para os derivados de petróleo, é importante ainda conhecer o limite onde começa a ocorrer a percolação de fase orgânica, já que os poluentes são líquidos imiscíveis com água e neste caso, a fase orgânica pode ser separada por decantação.

2. OBJETIVO

Determinar a concentração onde se inicia a ocorrência de fase livre de benzeno em um solo de São Paulo, em função da sua umidade e da sua altura em coluna.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais:

Solo: O solo utilizado foi retirado da Grande São Paulo, SP. Sua cobertura era mata secundária, sem cultivo nos últimos dez anos. Recolheu-se o solo superficial, até uma profundidade máxima de 25 cm. Em laboratório o solo foi peneirado em malha ABNT 4 (abertura: 4,76 mm). A fração retida, principalmente raízes e material orgânico em decomposição, foi descartada. O material abaixo desta malha foi homogeneizado, seco a 35°C até massa constante e reservado para uso nos experimentos. A caracterização por difração de raios X indicou principalmente caulinita, mica e quartzo. A área superficial foi de 8,8 m²/g (por B.E.T.). A umidade residual a 110°C foi de 6,5% em base úmida (6,5% Ubu). A capacidade de troca de cátions (CTC) de 56 mmolc/L

Líquidos: Benzeno, grau espectroscópico, da TediaBrazil, usado como recebido. Para os acertos de umidade usou-se água destilada.

Métodos: Em frascos de misturador de bolas, foram adicionados solo, água e benzeno em quantidades adequadas para atingir os teores de umidade e contaminação desejados. A mistura foi homogeneizada por 30 min e imediatamente transferida para a coluna de ensaio. Para cada coluna foi preparada uma mistura independente.

As colunas usadas eram iguais entre si: de vidro, com diâmetro de 2,6 cm e altura útil de 50 cm. A extremidade superior foi fechada com alumínio para prevenir a queda de impurezas e permitir a entrada de ar. Na parte inferior, cada coluna possuía uma válvula para regular a vazão.

Durante o preenchimento com o solo contaminado, as colunas foram vibradas para impedir falhas de preenchimento. Após visualmente sem falhas, cada coluna foi

fixada em posição vertical em local sem vibração, na penumbra e à temperatura ambiente. A válvula de vazão foi totalmente aberta e a saída direcionada para um frasco coletor de percolados. A montagem permaneceu em repouso por 24h.

Após este tempo, cada frasco coletor foi analisado quando à presença, volume e tipo de percolado. O aspecto final das colunas também foi comparado com o inicial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente foram testados vários intervalos de umidade, sem presença de contaminação, para determinar qual o intervalo de início da percolação de água para o solo em questão. Nesta fase a altura da coluna de solo foi mantida em 15 cm. A partir destes testes se verificou que a liberação de água começava a ocorrer com 35% Ubu. Assim, os ensaios com contaminante foram feitos com valores de 30, 35 e 40% Ubu, e contaminação por benzeno de 0, 2, 4 e 6% massa de benzeno/ massa de solo seco.

Na etapa inicial se observou também que após o repouso, eventualmente ocorria a quebra da continuidade de solo na coluna, com surgimento de bolhas de ar. Assim, os experimentos foram repetidos até obtenção de colunas sem bolhas visíveis, após o repouso. Assim, os resultados apresentados para 35 %Ubu são referentes à terceira série de ensaios. Os ensaios em outras umidades não apresentaram este problema.

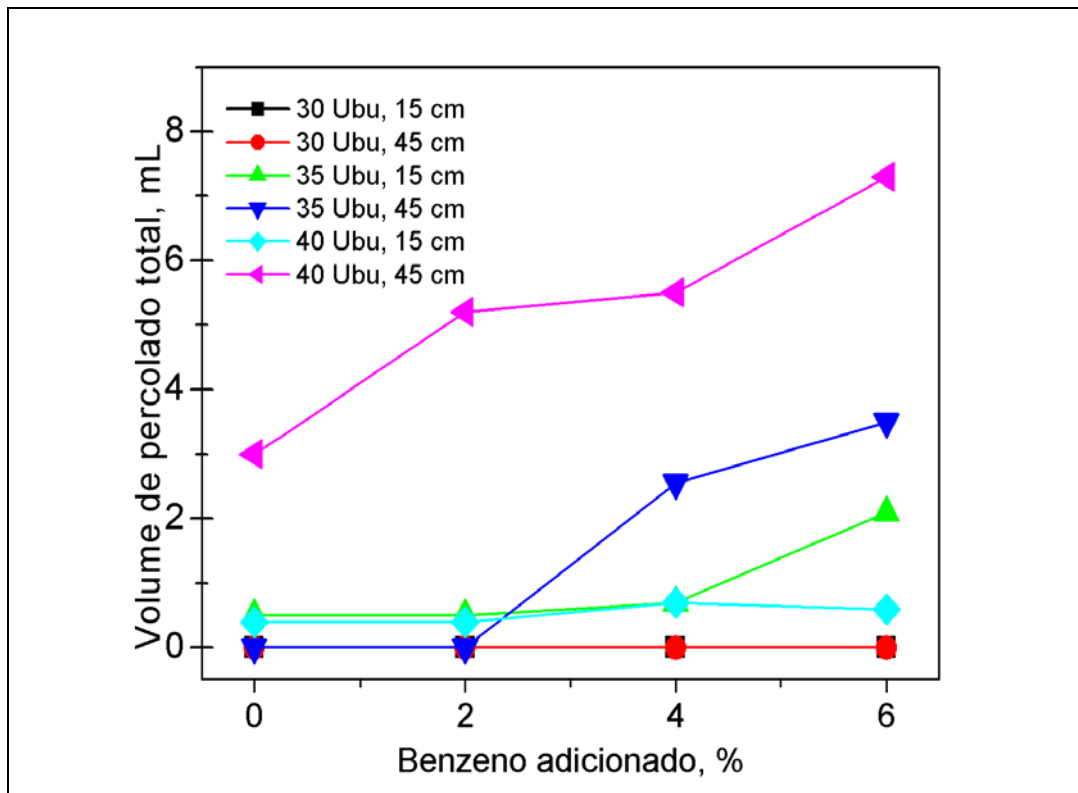


Figura 1. Volume total percolado das colunas após 24h, em função da percentagem de benzeno inicialmente adicionado para as diferentes umidades e alturas de material nas colunas. Na legenda aparece a percentagem de umidade em base úmida (Ubu) e em seguida a altura em cm. As linhas ligando os pontos são apenas para facilitar a observação.

Observando os resultados apresentados na Figura 1, nota-se que ocorreu um aumento do volume total percolado com o aumento da percentagem de umidade, altura e percentagem de benzeno adicionado. Por esta figura verifica-se que com 40% de umidade e 45 cm de altura de coluna, a percolação é muito mais acentuada que para os outros casos, inclusive para 40% de umidade e com 15 cm de altura de coluna.

Os dados na Figura 1 são de difícil análise, pois os volumes iniciais de solo contaminado são diferentes devido às diferentes alturas de solo nas colunas. Desta forma, para facilitar a comparação dos dados, usou-se o volume normalizado, V_n , onde:

$$V_n = \text{Volume percolado (mL)} / \text{Volume de solo contaminado inicial na coluna (mL)}$$

O resultado desta normalização aparece na Figura 2, abaixo.

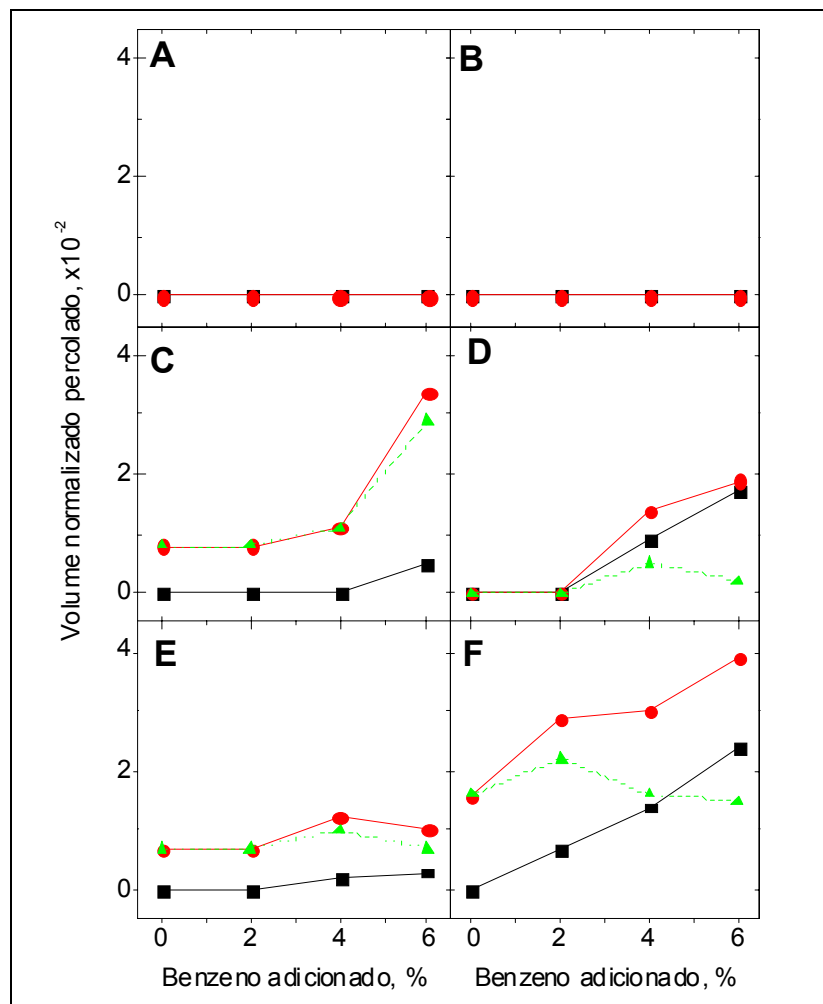


Figura 2. Volume normalizado percolado em função da percentagem de benzeno adicionado. Legenda: **A e B**, 30% Ubu, 15 e 45 cm de altura de coluna, respectivamente. **C e D**, 35% Ubu, 15 e 45 cm de altura de coluna, respectivamente. **E e F**, 40% Ubu, 15 e 45 cm de altura de coluna, respectivamente. Volume de benzeno percolado (■), volume total (benzeno + água) percolado (●), volume de água percolado (▲). As linhas ligando os pontos são apenas para facilitar a observação.

A partir dos dados apresentados na figura 2, pode-se estabelecer as condições onde se inicia a formação de fase livre para o solo em questão. Estes resultados estão resumidos na Tabela 1.

TABELA 1. Menor Concentração com Fase Livre de Benzeno

<i>Altura (cm)</i>	<i>15</i>	<i>45</i>
Umidade (%Ubu)		
30	Não forma fase livre entre 0 e 6% de benzeno	
35	6 %	4 %
40	4 %	2 %

Assim quanto maiores a umidade inicial do solo e a altura da coluna de solo, menor a concentração de benzeno necessária para a formação de fase livre.

Ainda analisando a Figura 2, nota-se que mesmo normalizados, os volumes percolados são diferentes. A 30 %Ubu (Partes **A** e **B**, Figura 2) não ocorreu percolação para nenhuma concentração e altura estudada. Já para 35 e 40 %Ubu, de forma geral, o volume total e o volume de benzeno percolados aumentam com o aumento da concentração de benzeno adicionado. Este fato é importante, pois indica que o aumento da contaminação do solo aumenta não apenas o volume total de líquido percolado, mas principalmente a facilidade com que esta percolação pode ocorrer.

Para 35% Ubu, é importante notar que o volume de água percolado com 15 cm de altura de coluna (Parte **C**, Figura 2) aumenta em função da percentagem de benzeno adicionado, *o que não ocorre nas demais condições*. Além disso, para 15 cm, a percolação de água se inicia mesmo sem contaminante, mas para 45 cm a percolação só começa a ocorrer com 4% de benzeno adicionado. Em comparação, a percolação de água para 40% Ubu permanece aproximadamente constante e independente da concentração de benzeno adicionado. Este comportamento na percolação parece indicar que enquanto a 30% Ubu o volume total de líquido adicionado ao solo não é suficiente para que haja percolação e para 40%, apenas o volume de água já é suficiente para a percolação, para a 35% Ubu água e benzeno competem na percolação, o que justificaria as oscilações entre os volumes percolados de água para esta percentagem de umidade. Por outro lado, dada a dificuldade de obtenção dos dados para 35 %Ubu, este comportamento diferenciado pode ser resultado de alguma falha na continuidade da coluna de solo, impossível de ser observada pelo exterior da coluna. Ensaio para determinar a causa deste comportamento estão em andamento em nosso laboratório.

Outro ponto importante é que o volume normalizado de benzeno percolado depende da altura de coluna. Em 35% Ubu, a percolação de benzeno se inicia com 6% e 4% de benzeno adicionado, respectivamente para 15 e 45 cm de altura de coluna. Para 40% Ubu é possível verificar que o volume normalizado de benzeno depende proporcionalmente da percentagem de benzeno adicionado e, assim, o efeito da altura é facilmente observado: com o aumento da altura da coluna de 15 para 45 cm, a taxa de escoamento de benzeno aumenta cerca de uma ordem de grandeza, de $4,6 \times 10^{-4}$ para $3,8 \times 10^{-3}$, respectivamente (Figura 3).

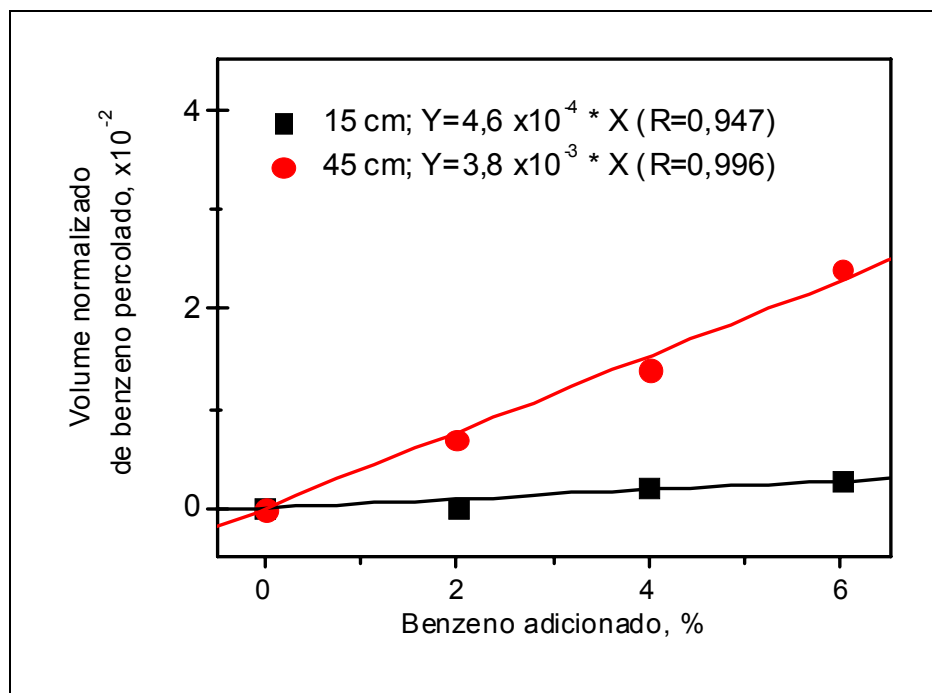


Figura 3. Correlação linear entre o volume normalizado de benzeno percolado e a porcentagem de benzeno adicionado, para diferentes alturas de colunas de solo com umidade de 40% em base úmida (Ubu).

5. CONCLUSÕES

Com 30% de umidade o solo estudado não apresenta percolação. Acima deste valor a percolação se inicia com liberação de água, seguida de percolação de fase livre de benzeno. Os menores valores para percolação de fase livre de benzeno foram: à 35% de umidade, 6% e 4% de contaminação de benzeno para, respectivamente, 15 e 45 cm de altura de coluna de solo. Já a 40% de umidade, a fase livre de benzeno surge com 4% e 2%, também respectivamente para 15 e 45 cm de altura de coluna.

De maneira geral, a percolação se inicia apenas com fase aquosa. Em situações onde a umidade permite a percolação de fase aquosa, a formação de fase livre orgânica depende diretamente da altura da coluna de solo e do teor de contaminante. Entretanto, existe um intervalo de transição entre as condições de não percolação e a formação espontânea de fase livre orgânica, onde a percolação tem comportamento complexo. Este intervalo está sendo estudado em nosso laboratório.

Agradecimentos

Ao Dr. Jean Carlo C. Paola pelas sugestões durante a elaboração deste manuscrito.

À CAPES e FAPESP (processo no. 03/13479-0) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ANDREWS, J.E.; BRIMBLECOMBE, P.; JICKELLS, T.D.; LISS, P.S.; An introduction to environmental chemistry. Oxford: Blackwell Sci., 1996. p. 59-73.
- 2 KNOX, R.C.; SABATINI, D. A.; CANTER, L. W. Subsurface transport and fate processes. Boca Raton: Lewis, 1993; p.2, 365-367.
- 3 CETESB, GTZ. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2.ed. São Paulo, 2001.

DETERMINATION OF MINIMAL CONCENTRATION FOR HYDROCARBON LIQUID PHASE FORMATION ON AN SÃO PAULO SOIL.¹

*Marcia Bragato²
Wagner Monteiro dos Santos³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴*

Abstracts

Contaminated soils are treated as solid waste. But, for soils contaminated by liquid hydrocarbons it is important to determine the concentration from which the non-aqueous liquid phase (NAPL) begins. The presence of NAPL will affect the treatment of the waste. In this work, the minimal concentration for hydrocarbon liquid phase formation on an São Paulo soil was determined. Soil columns were prepared with moistened soil, and different benzene concentrations were added. The columns remained 24 h for percolation, and all the percolated liquid was collected. This material was examined for NAPL presence. The effect of soil moisture and column height over NAPL formation was studied. Results indicate that percolation starts for moisture content above 35%, and the higher the soil column and the more moistened the soil, the smaller the contamination content for NAPL formation. For the soil studied, 2% of benzene was enough to form NAPL at 40% of moisture and 45 cm height.

Key-words: soil, hydrocarbon, NAPL

¹ 60th ABM Annual Congress ABM, July, 25 – 28th., Minas Centro – Centro de Convenções e Feiras.

² Pos-graduated Student, Metallurgical and Materials Engineering Dept.– Polytechnic School- USP.

³ Trainee, Metallurgical and Materials Engineering Dept.– Polytechnic School- USP.

⁴ Associated Professor, Metallurgical and Materials Engineering Dept.– Polytechnic School- USP.