UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**REMEDIAÇÃO DO COMPOSTO TETRACLOROETENO EM
SUBSUPERFÍCIE ATRAVÉS DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO
QUÍMICA *IN SITU* (ISCO)**

Berguedof Elliot Sciulli

Orientador: Prof. Dr. Uriel Duarte

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Hidrogeologia e Meio Ambiente

SÃO PAULO

2008

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Sciulli, Berguedof Elliot

Remediação do composto tetracloroetano em subsuperfície através do processo de oxidação química in situ (ISCO) / Berguedof Elliot Sciulli. - São Paulo, 2008.

xii, 129 f. : Il. + anexos + 1 mapa.

Dissertação (Mestrado) : IGc/USP

Orient.: Duarte, Uriel

1. Hidrogeologia 2. Poluição de águas subterrâneas 3. Aquíferos (Remediação) I. Título

A

Minha Filha

Minha Esposa

Meus Pais

Meus Irmãos

Meus Amigos

AGRADECIMENTOS

Ao curso de pós-graduação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela possibilidade de realização deste trabalho.

Ao Dr. Sander Eskes e ao amigo Emiliano Barbieri Alvarez pelo incentivo e orientação.

Aos professores da pós-graduação Everton de Oliveira, Ricardo Hirata, Raphael Hypolito e Uriel Duarte que contribuíram diretamente para minha formação.

A minha esposa Maria Carolina Buttarello Gentile Sciulli e minha filha Catarina Gentile Sciulli que juntas com os meus pais Carlos Alberto Sciulli e Berenice Elliot Sciulli e os meus irmãos Bibiana Elliot Sciulli e Brenno Elliot Sciulli são as pessoas mais importantes na minha vida.

Ao professor Uriel Duarte pela orientação e confiança depositada em meu trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados obtidos no processo de remediação de uma área impactada pelo composto tetracloroetano através do emprego da tecnologia de oxidação química *in situ* (ISCO).

O teste de bancada realizado em uma amostra de água subterrânea da área de estudo tratada com uma solução de 5% de permanganato de potássio resultou em um percentual de remoção da massa de tetracloroetano e seus produtos de degradação natural (tricloroetano, dicloroetano e cloreto de vinila) superior a 99%.

Ao todo, foram injetados em subsuperfície 2950 kg de permanganato de potássio a uma concentração de 6% para o tratamento de 20000 m³ de um aquífero impactado pelo composto tetracloroetano e os seus produtos de degradação natural.

A injeção de permanganato potássio resultou na destruição de aproximadamente 70% das concentrações de tetracloroetano e seus produtos de degradação natural na área alvo de remediação dentro de um período de 30 dias após o término da aplicação do oxidante em subsuperfície, comprovando a eficiência do processo de oxidação química *in situ* para o tratamento de águas subterrâneas impactadas pelo composto tetracloroetano.

ABSTRACT

This work presents the results obtained during the remediation process of an area impacted by the compound tetrachloroethene applying the technology of in situ chemical oxidation (ISCO).

The bench test performed in a groundwater sample from the study area treated with a 5% potassium permanganate solution resulted in a percentage removal of tetrachloroethene mass and its natural degradation products (trichloroethene, dichloroethene and vinyl chloride) superior than 99%.

In total, it was injected in the subsurface 2950 kg of potassium permanganate with a concentration of 6% in order to treat 20000 m³ of an aquifer impacted by the compound tetrachloroethene and its natural degradation products.

The potassium permanganate injection resulted in the destruction of approximately 70% of the tetrachloroethene concentration and its natural degradation products in the target area within a period of 30 days after finishing the oxidant application in the subsurface, confirming the efficiency of the in situ chemical oxidation process for treating groundwater impacted by tetrachloroethene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Fórmula estrutural do composto tetracloroetano (adaptado de Otten et al., 1997).	5
Figura 02 – Diagrama de Pauling (adaptado de Politi, 1986).	6
Figura 03 – Estrutura de Lewis do PCE.	8
Figura 04 – Hibridização sp^2 do átomo de carbono (adaptado de Morrison e Boyd, 1995).	9
Figura 05 – Ligações existentes no modelo orbital da molécula de PCE (adaptado de Politi, 1986).	10
Figura 06 – Modelo orbital da ligação dupla entre os átomos de carbono na molécula de etileno (modificado de UFSM).	10
Figura 07 – Momentos dipolares na molécula de PCE.	13
Figura 08 – Momentos dipolares na molécula de água (modificado de Russell, 1981).	14
Figura 09 – Conceito de pressão capilar (modificado de Universidade de Oslo).	21
Figura 10 – Fase residual de DNAPL no meio poroso e em fraturas (modificado de Pankow e Cherry, 1996).	22
Figura 11 – Impactos causados por derramamentos de LNAPL e DNAPL no solo (modificado de Pankow e Cherry, 1996).	24
Figura 12 – Impactos causados por derramamento de DNAPL na rocha fraturada (modificado de Pankow e Cherry, 1996).	25
Figura 13 - Retardação da pluma de PCE com relação à pluma de cloreto (modificado de Pankow e Cherry, 1996).	36
Figura 14 - Degradação do composto PCE (modificado de USEPA, 1998).	39
Figura 15 - Ilustração do permanganato de potássio (modificado de Wikipedia).	45
Figura 16 – Aspecto da solução de permanganato (concentrações em mg/L).	46
Figura 17 – Fórmula estrutural do permanganato de potássio (adaptado de Chemfinder).	46
Figura 18 – Estrutura de Lewis do $KMnO_4$.	48
Figura 19 – Estrutura espacial do $KMnO_4$ (modificado de Wikipedia).	49
Figura 20 – Caminho da reação química entre o MnO_4^- e o PCE (modificado de Huang et al., 2001).	52
Figura 21 – Região Metropolitana de São Paulo.	73
Figura 22 – Teste de tratabilidade do solo com permanganato.	78
Figura 23 – Ilustração do Colorímetro.	86
Figura 24 – Amostrador contendo solo de coloração avermelhada.	89
Figura 25 – Amostradores contendo saprólito de coloração cinza.	91
Figura 26 - Concentrações de $KMnO_4$ (mg/L) nos poços de injeção.	101
Figura 27 - Concentrações de $KMnO_4$ (mg/L) nos poços de monitoramento.	102
Figura 28 – Concentrações de $KMnO_4$ (mg/L) no poço MW-32.	103
Figura 29 – Concentrações de PCE (ug/L) antes e depois da injeção de permanganato.	107
Figura 30 – Concentrações de VOCs (ug/L) antes e depois da injeção de permanganato.	108

Figura 31 – Concentrações de PCE (ug/L) nas 4 campanhas de monitoramento	109
Figura 32 – Concentrações de VOC (ug/L) nas 4 campanhas de monitoramento	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Propriedades físico-químicas do PCE	12
Tabela 02 – Valores de referência para vapores contendo PCE (ug/L).....	31
Tabela 03 – Valores de referência para o PCE na água subterrânea (ug/L).....	32
Tabela 04 – Coeficientes de adsorção ao carbono orgânico (mL/g).....	40
Tabela 05 – Propriedades físico-químicas do permanganato de potássio.	50
Tabela 06 – Nox dos elementos químicos na reação entre o KMnO_4 e o C_2Cl_4	54
Tabela 07 – Teores de concentração de carbono orgânico no solo	63
Tabela 08 – Meia vida do PCE variando a temperatura e fixando a concentração de permanganato.....	71
Tabela 09 – Meia vida do PCE fixando a temperatura e variando a concentração de permanganato.....	72
Tabela 10 - Testes de tratabilidade do solo com KMnO_4	77
Tabela 11 - Equivalente grama e demanda estequiométrica de permanganato de potássio (g).....	83
Tabela 12 - Máximas concentrações de metais no permanganato de potássio (mg/kg).....	84
Tabela 13 - Perfis construtivos dos poços de monitoramento e injeção	88
Tabela 14 – Resultados dos testes de tratabilidade do solo	93
Tabela 15 Condutividade hidráulica calculada (cm/s)	94
Tabela 16 - Cargas hidráulicas (m) nos poços de monitoramento e injeção.....	95
Tabela 17 - Testes de tratabilidade de água com permanganato de potássio	105

LISTA DE SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACGIH TLV - *American Conference of Governmental and Industrial Hygienists' Threshold Limit Value*
- AIHA ERPG - *American Industrial Hygiene Association's Emergency Response Planning Guidelines*
- AWWA – *American Water Works Association*
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
- CL - Cloreto
- CPRM – Companhia de Recursos Minerais
- CTET - Tetracloreto de Carbono
- DCE - Dicloroetano
- DCM - Diclorometano
- DNAPL - *Dense Non-Aqueous Phase Liquid*
- DRF - *Dutch Reference Framework*
- ISCO - *In Situ Chemical Oxidation*
- LD – Limite de Detecção
- LNAPL - *Light Non-Aqueous Phase Liquid*
- NAPL – *Non-Aqueous Phase Liquid*
- NBR – Norma Brasileira
- ND – Não Detectado
- NIOSH IDLH - *National Institute of Occupational Safety and Health's Immediately Dangerous to Life or Health Concentration*
- NOD - *Natural Oxidant Demand*
- OSHA PEL-*Occupational Safety and Health Administration's Permissible Exposure Limit*
- PAH - Hidrocarbonetos Poli-Aromáticos
- PCE - Percloroetileno
- PPM - *Primary Pollutant Metals*
- PRGs - *Preliminary Remediation Goals*
- PVC - Poly Vinyl Chloride

REMOX TM - *Remediation Oxidant*

TCA - Tricloroetano

TCE- Tricloroeteno

TOC - *Total Organic Carbon*

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

VC – *Vinyl Chloride*

VOC – *Volatile Organic Compound*

SUMÁRIO

1 Introdução.....	1
2 Objetivo.....	4
3 Revisão bibliográfica.....	5
3.1 – Propriedades físico-químicas do composto tetracloroeteno.....	5
3.2 – Processo de sorção do composto tetracloroeteno no solo.....	15
3.3 – Comportamento do composto tetracloroeteno em subsuperfície.....	18
3.4 – Geração de vapores de PCE em subsuperfície.....	27
3.5 – Valores de referência ambiental do PCE.....	31
3.6 – Aspectos hidrogeológicos do transporte de tetracloroeteno.....	32
3.7 – Degradação natural do composto tetracloroeteno em subsuperfície.....	37
3.8 – Propriedades do PCE e a contaminação de águas subterrâneas.....	41
3.9 – Alternativas de remediação do PCE em subsuperfície.....	43
3.10 – Propriedades químicas do permanganato de potássio.....	45
3.11 – Oxidação química do PCE utilizando permanganato de potássio.....	50
3.12 – Cálculo da demanda estequiométrica entre o PCE e o KMnO_4	57
3.13 – Comparação entre o comportamento do PCE e KMnO_4	59
3.14 – Demanda de oxidante do solo utilizando KMnO_4	62
3.15 – Avaliação dos produtos da ISCO do PCE utilizando KMnO_4	66
3.15.1 - Dióxido de carbono (CO_2).....	66
3.15.2 - Cátion potássio (K^+).....	67
3.15.3 - Cátion hidrogênio (H^+).....	67
3.15.4 - Ânion cloreto (Cl^-).....	68
3.15.5 - Dióxido de manganês (MnO_2).....	68
3.16 – Cinética química da oxidação do PCE utilizando KMnO_4	70
4 Caracterização da área de estudo.....	73
5 Metodologia.....	74
5.1 – Instalação de poços.....	74
5.2 – Atividades de sondagem.....	76
5.3 – Testes de tratabilidade do solo com permanganato de potássio.....	76
5.4 – Testes de tratabilidade de água com permanganato de potássio.....	79
5.5 – Ensaio de condutividade hidráulica.....	80
5.6 – Cálculo do gradiente hidráulico e da velocidade da água subterrânea.....	81
5.7 – Amostragem de linha de base de água subterrânea.....	81
5.8 – Cálculo da dose de injeção de permanganato.....	82
5.9 – Injeção de permanganato de potássio em subsuperfície.....	83
5.10 – Monitoramento da distribuição de permanganato.....	85
5.11 – Amostragem de água subterrânea após a injeção de KMnO_4	86
6 Resultados obtidos.....	88
6.1 – Perfis dos poços de monitoramento e injeção de permanganato.....	88
6.2 – Perfil geológico conceitual da área de estudo.....	88
6.3 – Resultados dos testes de tratabilidade do solo.....	92
6.4 – Resultados dos testes de condutividade hidráulica.....	93
6.5 – Gradiente hidráulico e velocidade da água subterrânea.....	94
6.6 – Amostragem de água subterrânea de linha de base.....	96
6.7 – Dose de injeção de permanganato.....	97
6.8 – Estimativa do teor de metais do permanganato de potássio.....	99

6.9 – Distribuição do permanganato injetado em subsuperfície	100
6.9.1 – Poços de injeção	101
6.9.2 – Poços de monitoramento	102
6.10 –Concentrações de metais na água subterrânea após a injeção.....	104
6.11 – Resultados dos testes de tratabilidade de água.....	104
6.12 –Concentrações de PCE e subprodutos de degradação após a injeção	105
6.12.1 – 2 ^a Campanha (1 mês após a injeção).....	106
6.12.2 – 3 ^a Campanha (3 meses após a injeção)	108
6.12.3 – 4 ^a Campanha (6 meses após a injeção)	108
7.0 Discussão dos resultados	111
7.1 – Testes de tratabilidade do solo com permanganato de potássio.....	111
7.2 – Amostragem de água subterrânea de linha de base	113
7.3 - Monitoramento da distribuição de permanganato	114
7.4 – Concentrações de metais na água subterrânea antes e após a injeção	116
7.5 – Testes de tratabilidade de água com permanganato de potássio	117
7.6 – Concentrações de PCE e subprodutos após a Injeção.....	118
8.0 Conclusões e recomendações	121
9.0 Referências bibliográficas.....	124
Anexo I – Figuras.....	127
Anexo II – Resultados do <i>Aquifer Test</i>	128
Anexo III – Tabelas.....	129

1 Introdução

A água é a essência da vida e sem a água a vida não seria possível no planeta Terra. A água mantém a vida sobre a Terra pela fotossíntese, que produz biomassa através da reação química entre o gás carbônico e a água. Neste contexto biológico, vale ressaltar a fundamental importância da água para a humanidade, tendo-se em vista que aproximadamente 80% do corpo humano é composto por água.

Embora a água seja a substância mais abundante na superfície do planeta, apenas uma pequena porcentagem, em torno de 3%, do suprimento total de água está disponível para a humanidade como água doce. Excluindo as calotas polares e geleiras, mais do que 95% do volume total de água doce disponível encontra-se na forma de água subterrânea.

De uma forma geral, a água subterrânea pode ser considerada adequada para o consumo humano, tendo-se em vista que inúmeras vezes a qualidade da água subterrânea atende aos padrões vigentes de potabilidade sem a necessidade de qualquer tipo de tratamento prévio. Além disso, a água subterrânea possui excelentes qualidades físico-químicas naturais em função da presença de sais minerais oriundos da dissolução de materiais terrestres.

A contaminação da água subterrânea ocorre quando alguma alteração na água coloca em risco a saúde humana ou o bem estar de uma população. Devido ao elevado grau de toxicidade, os compostos orgânicos sintéticos são compostos de expressiva preocupação ambiental. Dentre estes, o composto orgânico halogenado denominado percloroetileno (PCE), também conhecido como tetracloroetano, é altamente tóxico e bastante persistente em subsuperfície.

O composto químico PCE é um solvente clorado amplamente utilizado como solvente e desengraxante em processos industriais. Devido a sua baixa solubilidade, o composto tetracloroetano no estado líquido tende a formar uma fase imiscível em água. Além disso, a densidade específica do composto tetracloroetano no estado líquido é superior a densidade da água. Portanto, com base nas propriedades físico-químicas, o composto tetracloroetano no estado líquido pode afundar em subsuperfície e provocar impactos verticais na qualidade da água subterrânea de um aquífero.

A preocupação ambiental torna-se ainda maior quando se leva em conta o fato de que o PCE é um composto orgânico volátil (VOC: *volatile organic compound*) e carcinogênico. Deste modo, deve-se ter em mente as diversas vias de exposição ao produto PCE capazes de colocar em risco a saúde humana tais como inalação de vapores, ingestão de água subterrânea contaminada e contato dermal.

Além disso, deve-se ressaltar a constatação de que pequenas quantidades desse produto em subsuperfície podem contaminar grandes volumes de água subterrânea. A título de exemplo, considerando-os padrões atuais de qualidade de água subterrânea preconizados pela companhia de tecnologia de saneamento ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), um vazamento de apenas 200 litros de PCE poderia teoricamente comprometer a qualidade de 8 bilhões de litros de água subterrânea.

Os volumes contaminados de água subterrânea são conhecidos na terminologia ambiental como pluma de contaminantes. A remoção de uma pluma de contaminação do composto percloroetileno em meios porosos é extremamente difícil, especialmente quando frações argilosas estão presentes no solo. Devido ao comportamento deste composto orgânico em subsuperfície, a massa de contaminantes contendo o PCE pode se separar ficando disponível no estado gasoso (fase gasosa), adsorvida no solo (fase adsorvida), dissolvida na água subterrânea (fase dissolvida) e no estado líquido em uma fase imiscível em água.

A complexidade do padrão de distribuição da contaminação por PCE e a persistência deste composto em subsuperfície criou o paradigma atual de que a tecnologia tradicional de bombeamento e tratamento de água subterrânea não permite a remediação de aquíferos impactados por este produto.

No entanto, é justamente nesse cenário de contaminação por múltiplas fases onde existe expressiva dificuldade no processo de extração dos contaminantes presentes que as tecnologias de remediação *in situ* tem demonstrado a sua maior importância.

As tecnologias de remediação *in situ* visam promover a remoção dos contaminantes do solo sem remover o solo propriamente dito. A tecnologia de remediação denominada oxidação química *in situ* (ISCO: *in situ chemical oxidation*) procura promover o tratamento da contaminação através da reação química de óxido-redução entre compostos oxidantes a serem injetados em subsuperfície e a

contaminação presente no aquífero, realizando a destruição dos contaminantes presentes através da geração de subprodutos neutros e de baixo grau de toxicidade.

O tratamento de áreas impactadas pelo composto percloroetileno através do processo de ISCO vem sendo amplamente utilizado na Europa e nos Estados Unidos. A chave para o sucesso do processo de remediação do percloroetileno através do emprego de ISCO consiste em promover o contato direto entre o oxidante injetado em subsuperfície e a contaminação presente no aquífero.

O composto oxidante geralmente selecionado para o tratamento de plumas do composto tetracloroetano é o permanganato de potássio (KMnO_4), em função da sua elevada reatividade com o composto percloroetileno (C_2Cl_4), estabilidade em subsuperfície, implementabilidade técnica do sistema de remediação e a viabilidade financeira dos custos associados ao processo de tratamento.

Este trabalho procura apresentar a metodologia aplicada e os resultados obtidos no processo de remediação de uma área impactada pelo composto tetracloroetano, localizada na região metropolitana de São Paulo, através do emprego da técnica de oxidação química *in situ*. Esta dissertação de mestrado insere-se em uma linha de pesquisa de suma importância para o bem estar da humanidade, uma vez que a remediação de aquíferos impactados visa, sobretudo, permitir a livre utilização dos recursos hídricos disponíveis para o abastecimento de uma população sem colocar em risco a saúde humana.

2 Objetivo

O objetivo desta dissertação de mestrado é o de avaliar o processo de remediação da área de estudo contaminada por PCE através do emprego de um teste piloto da tecnologia de oxidação química *in situ* (ISCO: *in situ chemical oxidation*).

3 Revisão bibliográfica

Os primeiros solventes clorados foram produzidos na Alemanha no Século XIX, sendo que a produção nos Estados Unidos começou em torno de 1906. O uso em larga escala dos solventes clorados nas indústrias de manufatura começou durante a segunda guerra mundial e cresceu notavelmente durante as três décadas posteriores. A contaminação da água subterrânea por estes compostos não era praticamente reconhecida até o final de década de setenta.

O solvente clorado tetracloroeteno é um composto químico manufaturado que é amplamente empregado no processo de lavagem a seco e no processo de desengraxe de metais. Michael Faraday sintetizou primeiramente o tetracloroeteno em 1821, através do aquecimento do composto hexacloroetano (C_2Cl_6) até a sua decomposição em tetracloroeteno (C_2Cl_4) e Cloro (Cl_2).

3.1 – *Propriedades físico-químicas do composto tetracloroeteno*

O composto tetracloroeteno também é chamado de percloroetileno, perc, PCE e tetracloroetileno. O PCE é um líquido não inflamável em temperatura ambiente que evapora facilmente e possui um odor forte. A fórmula estrutural do PCE encontra-se apresentada na figura a seguir.

Figura 01 – Fórmula estrutural do composto tetracloroeteno (adaptado de Otten et al., 1997).

Segundo Russell (1981), infelizmente, embora seja impossível fornecer uma definição de compostos orgânicos que seja completamente satisfatória para

todos os químicos, é melhor dizer que compostos orgânicos são constituídos por átomos de carbono, hidrogênio e possivelmente de outros elementos. A análise da fórmula molecular do PCE permite observar que este composto orgânico possui apenas átomos de carbono e cloro, sendo, portanto, uma exceção à definição de compostos orgânicos mais geralmente aceita em função da ausência de átomos de hidrogênio em sua molécula. Vale ressaltar que existem compostos que possuem o elemento carbono e são tradicionalmente considerados como compostos inorgânicos, tais como óxidos de carbono e cianetos.

Segundo Politi (1986), o número atômico de um elemento corresponde ao número de prótons do átomo e pode ser representado pela letra Z. Os números atômicos dos átomos de carbono e cloro foram obtidos a partir dos dados existentes na classificação periódica dos elementos criada por J. Lothar Meyer e Dimitri I. Mendeleiev em 1869 e encontram-se expressos a seguir:

- Carbono: número atômico (Z) = 6
- Cloro: número atômico (Z) = 17

Segundo Politi (1986), os elétrons se distribuem nos níveis e subníveis de maneira a preencher inicialmente os subníveis de menor energia, evoluindo para os subníveis de maior energia. A ordem crescente de energia é: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f e 6d, conforme o diagrama de Pauling ilustrado a seguir.

Figura 02 – Diagrama de Pauling (adaptado de Politi, 1986).

Deste modo, tendo-se em vista que em um átomo o número atômico (Z) é igual ao número de elétrons, pode-se obter a distribuição eletrônica dos átomos de carbono e cloro da molécula de PCE conforme discriminado a seguir.

- Configuração eletrônica do carbono (Z=6): $1s^2 2s^2 2p^2$
- Configuração eletrônica do cloro (Z=17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Portanto, o átomo de carbono possui 4 elétrons na sua camada mais externa (2ª camada) e o átomo de cloro possui 7 elétrons na sua camada mais externa (3ª camada). A camada mais externa, ou última camada, também pode ser denominada como camada de valência.

Os elementos químicos que possuem 7 elétrons na última camada pertencem à família 7A da tabela periódica e são denominados halogênios. Deste modo, em função da presença de átomos de carbono e cloro em sua estrutura molecular, o elemento percloroetileno é denominado um composto orgânico halogenado.

Segundo Politi (1986), os gases nobres apresentam 8 elétrons em seu último nível energético, com exceção do hélio que apresenta 2 elétrons em sua última camada. Sendo assim, formulou-se a teoria do octeto de Lewis e Kossel, pela qual se procura explicar a reatividade dos elementos químicos em função do fato de que os átomos procuram completar 8 elétrons em sua última camada de modo a alcançar maior estabilidade.

Deste modo, conforme a distribuição eletrônica dos átomos de carbono e cloro e a tendência de possuir 8 elétrons na última camada (teoria do octeto), pode-se representar o composto tetracloroetano pela estrutura de Lewis ilustrada a seguir, onde um átomo é circundado por um número de pontos correspondentes ao número de elétrons da camada de valência do átomo.

- Elétron pertencente ao carbono
- Elétron pertencente ao cloro

Figura 03 – Estrutura de Lewis do PCE.

A análise da fórmula eletrônica (estrutura de Lewis) do PCE permite concluir que a ligação química existente entre os átomos de carbono e cloro é uma ligação covalente, onde os átomos de carbono e cloro compartilham o mesmo par de elétrons. Analogamente, a ligação dupla existente entre os átomos de carbono também é uma ligação covalente, sendo que os átomos de carbono na ligação dupla compartilham dois pares de elétrons entre si.

Segundo Politi (1986), um composto é dito molecular se a sua estrutura apresentar apenas ligações covalentes, caso o composto apresente pelo menos uma ligação iônica ele será classificado como composto iônico. Portanto, conforme a fórmula eletrônica do PCE, pode-se concluir que o composto percloroetileno é um composto molecular.

Segundo Russell (1981), a teoria dos orbitais moleculares assume que os orbitais atômicos originalmente não ligados são substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos na molécula, chamados de orbitais moleculares, e o preenchimento destes orbitais determina as propriedades da molécula resultante.

Segundo Politi (1986), a teoria da hibridização preconiza que os elétrons postos em jogo numa ligação molecular se reagrupariam em novos orbitais dando origem a orbitais híbridos. Um orbital híbrido resultaria portanto da “fusão” ou junção entre orbitais atômicos diferentes, originando novas formas de maior probabilidade.

Segundo Politi (1986), o átomo de carbono apresenta a hibridização do tipo sp^2 quando o carbono forma uma ligação dupla e duas ligações simples, conforme as ligações do carbono na molécula de eteno (C_2H_4) e na molécula de

PCE (C_2Cl_4). A hibridização sp^2 no átomo de carbono ocorre através da ativação de um elétron pertencente ao orbital s promovendo o seu deslocamento para um orbital p vazio. Após a ativação do elétron, ocorre a formação de 3 orbitais híbridos sp^2 provenientes da junção de um orbital s com dois orbitais p, conforme ilustrado a seguir.

Carbono no estado fundamental

Carbono no estado hibridizado

↑ Elétron com *spin* negativo (= - 1/2) ↓ Elétron com *spin* positivo (= + 1/2)

Figura 04 – Hibridização sp^2 do átomo de carbono (adaptado de Morrison e Boyd, 1995).

Portanto, após a formação dos orbitais híbridos e através da sobreposição dos orbitais existentes na molécula de PCE, o átomo de carbono pode compartilhar 4 pares de elétrons de modo a ficar com 8 elétrons na 2ª camada e atingir a estabilidade, conforme ilustrado anteriormente na figura 03.

Segundo Politi (1986), todas as ligações covalentes que somente apresentam ligações do tipo simples são ligações sigma (σ), onde apenas um par de elétrons é compartilhado por ligação. Nas ligações duplas e triplas encontramos outro tipo de ligação covalente combinada com a sigma que é a ligação pi (π).

Deste modo, conforme a fórmula estrutural do PCE apresentada na figura 1, pode-se concluir que a ligação dupla entre os átomos de carbono é formada por uma ligação do tipo σ e a outra do tipo π e que as ligações entre os átomos de carbono e cloro são ligações do tipo σ .

Além disso, conforme a hibridização sp^2 ilustrada na figura 04 e a configuração eletrônica dos átomos de carbono e cloro, pode-se concluir que os átomos de carbono na molécula de PCE formam ligações do tipo $\sigma_{\text{sp}^2-\text{p}}$ com os átomos de cloro. Analogamente ao modelo orbital da molécula de etileno

apresentado por Politi (1986), a ligação dupla entre os átomos de carbono é constituída por uma ligação do tipo σ sp^2-sp^2 combinada com uma ligação do tipo π , conforme ilustrado a seguir.

Figura 05 – Ligações existentes no modelo orbital da molécula de PCE (adaptado de Politi, 1986).

Segundo Politi (1986), a ligação σ se estabelece segundo dois orbitais dispostos em um mesmo eixo e a ligação π liga dois orbitais p dispostos a 90° dos que se ligam segundo o tipo σ , conforme ilustrado a seguir no modelo orbital da ligação dupla entre os átomos de carbono.

Figura 06 – Modelo orbital da ligação dupla entre os átomos de carbono na molécula de etileno (modificado de UFSM).

Na estrutura do modelo orbital apresentada anteriormente, os orbitais híbridos envolvidos na ligação $\sigma_{sp^2-sp^2}$ encontram-se ilustrados pela cor azul e os orbitais do tipo p envolvidos na ligação π encontram-se ilustrados pela cor marrom. A figura anterior corresponde à ligação dupla entre os átomos de carbono da molécula de etileno. Vale ressaltar que analogamente a ligação dupla entre os átomos de carbono na molécula de etileno, a ligação dupla entre os átomos de carbono na molécula de PCE é constituída por uma ligação $\sigma_{sp^2-sp^2}$ e uma ligação π .

Segundo Morrison e Boyd (1995), a ligação dupla carbono-carbono constitui a principal característica da estrutura dos alcenos. A ligação π (pi) é formada de duas partes, uma nuvem eletrônica situada acima do plano dos átomos e

outra nuvem abaixo deste plano. Devido à menor sobreposição, a ligação carbono-carbono π é mais fraca que a ligação carbono-carbono σ . De fato, estimou-se para a ligação σ no eteno a energia de 398 kJ enquanto a ligação π apresenta uma energia de 284 kJ.

Portanto, a ligação dupla está constituída de uma ligação σ forte e uma ligação π fraca. Além disso, segundo Morrison e Boyd (1995), os elétrons na ligação π contribuem menos que os elétrons na ligação σ para manter unidos os núcleos de carbono e conseqüentemente eles são menos atraídos pelo núcleo. Portanto, os elétrons na ligação π estão mais disponíveis para reagentes ávidos por elétrons, tais como ácidos e oxidantes do que os elétrons na ligação σ .

Segundo Politi (1986), os compostos moleculares são líquidos, gases ou sólidos de baixo ponto de fusão à pressão ambiente, possuem baixo ponto de fusão e ebulição quando comparados com os compostos iônicos, não conduzem corrente elétrica quando puros, exceção feita aos ácidos que em solução aquosa sofrem ionização e conduzem corrente elétrica.

De fato, o composto molecular tetracloroeteno possui baixo ponto de fusão (-22° Celsius), sendo, portanto, líquido a temperatura ambiente, possui baixo ponto de ebulição (121° Celsius), é um mal condutor de corrente elétrica por tratar-se de uma molécula apolar e por não sofrer dissociação iônica, corroborando as afirmações de Politi (1986) no que tange ao comportamento dos compostos moleculares.

As propriedades físico-químicas do composto tetracloroeteno encontram-se expressas na tabela a seguir.

Tabela 01 – Propriedades físico-químicas do PCE

Descrição	Dados/Valores	Referência
Fórmula Química	C ₂ Cl ₄	Pankow e Cherry (1996)
Principais Sinônimos	Tetracloroetileno; Percloroetileno; Tetracloreteno; e Perc	Pankow e Cherry (1996)
Sigla	PCE	Pankow e Cherry (1996)
CAS	127-18-4	Chemfinder
Peso Molecular (g/mol)	165,8	Pankow e Cherry (1996)
Densidade (kg/L)	1,62	Fetter (1994)
Ponto de Fusão (°C)	-22,3	Chemfinder
Ponto de Ebulição (°C)	121,4	Pankow e Cherry (1996)
Densidade Relativa do Vapor a 25 ° Celsius e 1 atm (ar = 1)	1,12	Pankow e Cherry (1996)
Pressão de Vapor (mmHg, 25° C)	18,9	Pankow e Cherry (1996)
Pressão de Vapor (mmHg)	14	Otten et al. (1997)
Solubilidade literatura (mg/L, 25° C)	200	Pankow e Cherry (1996)
Solubilidade calculada (mg/L, 25° C)	236	Pankow e Cherry (1996)
Solubilidade (mg/L, 25° C)	150	Fetter (1994)
Solubilidade (mg/L)	150	Otten et al. (1997)
Constante de Henry – H _{pc} (atm x m ³ / mol, 25 ° C)	0,0174	Pankow e Cherry (1996)
Koc (mL/g)	364	Pankow e Cherry (1996)
Koc (mL/g)	303	Fetter (1994)
Koc (mL/g)	158	Otten et al. (1997)
Viscosidade Absoluta (cP)	0,9	Pankow e Cherry (1996)
Log Kow	2,6	Otten et al. (1997)

Segundo Politi (1986), a eletronegatividade é a tendência de que os átomos possuem de receber elétrons no seu nível mais externo e é chamada de caráter não metálico porque é na região da tabela onde se encontram os não metais que se encontram as maiores eletronegatividades. As ligações covalentes, também denominadas ligações moleculares, ocorrem entre átomos com menor diferença de

eletronegatividade quando comparadas à diferença de eletronegatividade dos átomos que se ligam por ligações iônicas.

Segundo Russell (1981), as eletronegatividades dos átomos de carbono e cloro encontram-se expressas a seguir:

- Carbono: 2,5 (Pauling)
- Cloro: 3,0 (Pauling)

Deste modo, com relação à fórmula eletrônica do PCE apresentada na figura 03, pode-se afirmar que a ligação dupla existente entre os átomos de carbono é uma ligação covalente apolar pois os dois átomos de carbono da molécula de PCE possuem a mesma eletronegatividade (2,5 Pauling).

No entanto, o átomo de cloro (3,0 Pauling) sendo mais eletronegativo do que o carbono (2,5 Pauling) irá atrair para si o par eletrônico das ligações C-Cl, acarretando um acúmulo de carga negativa próxima ao cloro, o que irá polarizá-lo negativamente enquanto o carbono polariza-se positivamente formando-se, portanto, um dipolo (dois pólos). Deste modo, pode-se concluir que a ligação C-Cl é uma ligação covalente polar.

A polaridade de uma ligação pode ser representada pelo vetor μ (onde a ponta da seta aponta para a parte negativa da molécula) denominado vetor de polarização, ou momento dipolar.

Segundo Russell (1981), o momento dipolar é geralmente expresso em Debyes (D), pode ser medido experimentalmente e representa-se com origem no átomo menos eletronegativo. A polaridade de uma molécula é expressa quantitativamente pelo momento dipolar que é o produto da grandeza da carga pela distância entre as duas cargas opostas. Quanto mais polar forem as moléculas, maior a sua capacidade de conduzir eletricidade.

Deste modo, os momentos dipolares da molécula de tetracloroeteno podem ser representados conforme ilustrado a seguir.

Figura 07 – Momentos dipolares na molécula de PCE.

Analisando a dupla simetria (com relação ao eixo vertical e horizontal) existente na estrutura molecular do PCE e a direção dos dipolos entre os átomos de carbono e cloro pode-se concluir que a soma vetorial dos momentos dipolares presentes na molécula de PCE é igual a zero. Deste modo, pode-se afirmar que a molécula de tetracloroetano é uma molécula apolar.

Diferentemente, a molécula de água (H_2O) é uma molécula polar, porque possui estrutura angular, sendo que o átomo de oxigênio é mais eletronegativo do que o átomo de hidrogênio, conforme ilustrado a seguir.

Momento dipolar resultante = 1,85 Debyes

Figura 08 – Momentos dipolares na molécula de água (modificado de Russell, 1981).

A análise da figura anterior permite observar que os dois dipolos individuais de ligação não se cancelam. Em vez disso, cada um contribui para acumular a carga negativa no átomo de oxigênio. Deste modo, na molécula da água, os elétrons são mais atraídos pelo átomo de oxigênio em detrimento dos átomos de hidrogênio, formando uma região de carga negativa no entorno do átomo de oxigênio e uma região de carga positiva no entorno dos átomos de hidrogênio, razão pela qual a molécula de água é uma molécula polar.

Segundo Politi (1986), as substâncias polares tendem a se dissolver em outras substâncias polares e as substâncias apolares tendem a se dissolver em outras substâncias apolares. Deste modo, pode-se concluir que solutos apolares como o tetracloroetano devem apresentar baixa solubilidade em solventes polares como a água.

Tal constatação é corroborada pela solubilidade em água do composto tetracloroetano, apresentada anteriormente na tabela 01, de apenas 150 mg/L, conforme Fetter (1994). No entanto, vale ressaltar que segundo Pankow e Cherry (1996) o valor de solubilidade do composto PCE é igual a 200 mg/L.

Como o parâmetro solubilidade é um parâmetro químico, era de se esperar que todos os valores para o PCE publicados na literatura fossem iguais. Infelizmente eles não são iguais, ilustrando o dilema enfrentado pelos cientistas de água subterrânea na escolha do valor apropriado para a caracterização do comportamento de um determinado composto químico.

3.2 – Processo de sorção do composto tetracloroetano no solo

Segundo Russell (1981), existe uma antiga generalização que diz: "semelhante dissolve semelhante". Isto significa que um solvente dissolverá um soluto se ambos tiverem estruturas semelhantes. Mais especificamente, solventes polares tendem a dissolver solutos polares e solventes não polares tendem a dissolver solutos não polares.

Esta regra é muito útil, embora não seja perfeita. Por exemplo, o octanol ($C_8H_{18}O$) é uma molécula polar que, apesar de possuir a ligação polar C – OH e estabelecer pontes de hidrogênio, é um composto dito imiscível em água que por sua vez é também uma molécula polar e estabelece pontes de hidrogênio. No entanto, vale ressaltar que a longa cadeia com 8 átomos de carbono existente no composto octanol deve conferir a molécula um baixo momento dipolar, fazendo com que o octanol apresente características físico-químicas semelhantes à de moléculas apolares.

A afinidade do composto PCE apresentar uma maior tendência a se dissolver em substâncias imiscíveis em água (tais como o octanol) do que na água pode ser verificada através do conceito do coeficiente de partição água-octanol (Kow). A obtenção do coeficiente de partição Kow é obtida a partir de uma mistura contendo água, octanol e um dado composto químico.

O Kow é uma medida do caráter hidrofóbico de compostos orgânicos e é um parâmetro comumente publicado na literatura química e ambiental. Quanto maior o Kow maior a concentração do composto químico no octanol quando comparado com sua concentração na água. Segundo Otten et al. (1997), o coeficiente de

partição água-octanol (Kow) de um determinado composto químico pode ser obtido conforme a equação apresentada a seguir.

$$Kow = Co / Cw \quad \text{(equação 01)}$$

Sendo:

Kow = Coeficiente de partição água-octanol (adimensional);

Co = Concentração do composto no octanol (mg/L); e

Cw = Concentração do composto na água (mg/L).

O valor do Log de Kow do composto PCE apresentado anteriormente na tabela 01 é de 2,6. Deste modo, realizando-se os cálculos pertinentes, o Kow do composto PCE é 398. Ou seja, através de procedimentos laboratoriais, a concentração obtida do composto PCE no octanol é aproximadamente 400 vezes superior à concentração do PCE na água, ratificando o fato de que o PCE por ser uma molécula apolar é praticamente insolúvel em água e prefere se solubilizar em moléculas apolares ou fracamente polares como o octanol.

Segundo Pankow e Cherry (1996), sorção é o termo utilizado para descrever a tomada pelo solo de espécies dissolvidas ou gasosas. O movimento de poluentes orgânicos em subsuperfície é retardado pelas interações de sorção no solo. A sorção aumenta conforme a hidrofobicidade de uma espécie aumenta, ou seja, quanto maior o Kow de um composto maior a tendência deste composto ser adsorvido pelo solo. Deste modo, o elevado valor de Kow do tetracloroetano (398) significa que este composto apresenta uma tendência de ser adsorvido pelo solo.

O papel do solo no processo de sorção, ou adsorção, pode ser previsto com base na fração de carbono orgânico presente no solo. A tendência de determinados compostos ficarem adsorvidos ao carbono orgânico é representada pelo coeficiente Koc o qual por sua vez pode ser obtido através de correlações existentes com o Log de Kow.

Segundo Cleary (1991), quando o Log de Kow é superior a 2,4 as estimativas de Koc podem ser feitas a partir da correlação entre estes dois coeficientes dada na equação a seguir.

$$\text{Log Koc} = 0,72 \cdot \text{Log Kow} + 0,49 \quad (\text{equação 02})$$

Sendo:

Kow = coeficiente de partição água-octanol (adimensional);

Koc = coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (mL/g).

Substituindo o valor do Log de Kow igual a 2,6 (vide tabela 01) e efetuando-se os cálculos pertinentes obtemos uma estimativa inicial para o Koc do composto PCE igual a 230. Conforme os dados disponibilizados na tabela 01, o valor do Koc do PCE é igual a 158 segundo Otten et al. (1997), 303 segundo Fetter (1994) e 364 segundo Pankow e Cherry (1996).

Embora o valor do Koc estimado através da equação 02 encontra-se dentro da faixa de valores de Koc disponibilizados na tabela 01, o fato de existirem diversos valores de Koc na literatura para um mesmo parâmetro químico permite, infelizmente, ratificar a constatação anterior quanto à existência de discrepâncias numéricas que podem ser encontradas em diferentes referências bibliográficas para avaliação das propriedades do Composto PCE.

Deste modo, em função das discrepâncias existentes na literatura, optou-se por apresentar na tabela 01 diversos valores das propriedades físico-químicas do composto PCE, de modo a permitir a escolha do valor mais adequado para a caracterização do comportamento deste composto.

Segundo Otten et al. (1997), o coeficiente de sorção, ou adsorção, e a concentração de um determinado composto no solo podem ser calculadas conforme as equações a seguir.

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (\text{equação 03})$$

$$q = K_d \cdot C_w \quad (\text{equação 04})$$

Sendo:

K_d = coeficiente de adsorção (L/kg);

f_{oc} = fração de carbono orgânico do solo (mg/mg);

K_{oc} = coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (L/kg);

C_w = concentração do composto na água (mg/L); e

q = concentração do composto no solo (mg/kg).

De acordo com Otten et al. (1997) a massa de carbono orgânico do solo corresponde a 59% da massa total de matéria orgânica no solo. Deste modo, conforme as equações anteriores, pode-se concluir que desde que exista carbono orgânico, ou matéria orgânica no solo, parte da massa de contaminação de PCE existente na água subterrânea deverá ficar adsorvida no solo em função do coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do PCE. Portanto, desde que exista carbono orgânico no solo, pode-se afirmar que nos locais por onde ocorre a percolação da pluma de PCE pode existir a presença de PCE adsorvido no solo.

Segundo Pankow e Cherry (1996), como uma vantagem do fenômeno de adsorção, a taxa de migração dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea poderá ser retardada em função das interações de adsorção entre a pluma de contaminação e o solo.

No entanto, como uma desvantagem do fenômeno de adsorção, o processo inverso também poderá ocorrer, ou seja, parte da massa de PCE adsorvida no solo poderá voltar gradualmente a se dissolver na água subterrânea pelo processo de difusão molecular. Ou seja, a água subterrânea limpa, proveniente de regiões localizadas a montante da contaminação, poderia ter a sua qualidade alterada ao percolar através de regiões contendo PCE adsorvido no solo.

3.3 – Comportamento do composto tetracloroetano em subsuperfície

Conforme visto na equação 04, desde que exista carbono orgânico no solo, a concentração de PCE dissolvida na água subterrânea é diretamente proporcional à concentração de PCE adsorvida no solo. Além disso, deve-se enfatizar que em função da baixa solubilidade do composto tetracloroetano, fica evidente que os derramamentos deste produto devem formar uma fase imiscível ao atingir a água subterrânea.

Segundo Pankow e Cherry (1996), a descrição imiscível é enganosa, pois, de fato, um líquido orgânico pode apenas existir como uma fase estável e separada quando a concentração na água subterrânea encontrou a saturação limite para este composto na fase dissolvida. Ou seja, parte da massa de um composto dito imiscível fica dissolvida em água. Portanto, pode-se concluir que nas adjacências dos pontos

onde existe a presença de uma fase imiscível de PCE a concentração na fase dissolvida da água subterrânea pode atingir o limite de solubilidade do PCE.

Segundo Politi (1986), o ponto de fusão é a temperatura em que o elemento passa do estado sólido para o líquido sob pressão normal e o ponto de ebulição é a temperatura em que o elemento passa do estado líquido para o gasoso sob pressão normal. Conforme a tabela 01, o ponto de fusão e ebulição do tetracloroetano é de respectivamente -22 ° Celsius e 121° Celsius. Portanto, considerando que normalmente a temperatura da água subterrânea apresenta valores próximos ao da temperatura ambiente, pode-se afirmar que o PCE deve estar presente em subsuperfície no estado líquido.

Segundo Politi (1986), fase é cada aspecto visualmente homogêneo de um sistema. Conforme a tabela 01, a solubilidade do composto PCE é de apenas 150 mg/L. Portanto, dada a sua baixa solubilidade, o PCE no estado líquido tende a formar uma fase imiscível em água.

Na terminologia ambiental, a fase líquida imiscível em água subterrânea é conhecida como NAPL (*Non-Aqueous Phase Liquid*). A tradução literal do termo NAPL para o Português é fase líquida não aquosa.

Segundo Pankow e Cherry (1996), os produtos derivados de petróleo apresentam densidade inferior a da água, cujo peso específico é 1,0 kg/L. Deste modo, em função do seu baixo peso específico, quando uma fase líquida imiscível de compostos de petróleo entra em contato com o aquífero, a mesma tende a flutuar por sobre a superfície freática formando uma fase líquida não aquosa menos densa que a água conhecida como LNAPL (*Light Non-Aqueous Phase Liquid*).

Diferentemente dos compostos derivados de petróleo, ao invés de flutuar por sobre a superfície freática, quando uma fase líquida imiscível do composto PCE entra em contato com o aquífero, o produto forma uma fase líquida não aquosa mais densa que a água conhecida como DNAPL (*Dense Non-Aqueous Phase Liquid*), devido ao fato de que a sua densidade específica (1,6 kg/L) é superior a da água.

Segundo Pankow e Cherry (1996), este comportamento de contaminante em subsuperfície que tende a formar um DNAPL é típico de derramamentos envolvendo o composto PCE e demais solventes clorados, tais como o 1,1,1 tricloroetano (TCA), o diclorometano (DCM) e o tricloroetano (TCE).

O fato de que produtos, tais como o PCE e demais solventes clorados, formem uma fase líquida imiscível mais densa que a água (DNAPL) impõe preocupações ambientais quanto à qualidade da água de abastecimento proveniente de aquíferos profundos, tendo-se em vista que dependendo das condições geológicas e do volume de um eventual derramamento contendo PCE, os aquíferos profundos podem ser impactados por produtos mais densos que a água tais como o tetracloroetano.

Segundo Pankow e Cherry (1996), a entrada de um DNAPL no meio poroso e no meio fraturado é controlada primariamente pelo fenômeno de capilaridade originada pela tensão interfacial que está presente quando existem pequenos poros ocupados por dois fluidos imiscíveis, tais como DNAPL e água subterrânea.

Quando dois fluidos imiscíveis estão em contato com um sólido, um usualmente tem maior afinidade com o sólido do que o outro. O fluido com maior afinidade com o sólido é dito ser o fluido molhante e o fluido com menor afinidade é dito não molhante. Deste modo, o fluido molhante tende a se espalhar por sobre o sólido enquanto o fluido não molhante não entra em contato direto com o sólido.

Segundo Pankow e Cherry (1996), experimentos em laboratório demonstraram que a maioria dos DNAPLs de solventes clorados puros, tais como o PCE, não são molhantes nos sólidos geológicos. Ou seja, a água subterrânea tende a se espalhar por sobre a superfície dos sólidos enquanto os DNAPLs de solventes clorados tendem a não entrar em contato direto com a superfície do solo.

A tensão existente na superfície entre o fluido molhante e o fluido não molhante é denominada tensão interfacial (σ) e é originada devido a um desequilíbrio nas forças de coesão das moléculas presentes na interface.

Segundo Pankow e Cherry (1996), a diferença entre a pressão do fluido não-molhante (DNAPL) e a do fluido molhante (água) é denominada pressão capilar e pode ser expressa conforme as equações a seguir.

$$P_c = \Delta P = P_{nw} - P_w \quad (\text{equação 05})$$

$$P_c = 2.\sigma/r = 2.\sigma /(\cos \theta.R) \quad (\text{equação 06})$$

Sendo:

P_c = pressão capilar (kg/m^2);

ΔP = variação de pressão ao longo da interface entre os fluidos (kg/m^2);

P_{nw} = pressão do fluido não-molhante (kg/m^2);

P_w = pressão do fluido molhante (kg/m^2);

σ = tensão interfacial entre os fluidos molhante e não-molhante (kg/m);

r = raio do tubo capilar (m);

θ = ângulo de contato entre a reta tangente a interface e o sólido (graus);e

R = raio de curvatura da interface entre os dois fluidos (m).

A figura a seguir ilustra o conceito de pressão capilar, apresentando os parâmetros discriminados nas equações anteriores.

Figura 09 – Conceito de pressão capilar (modificado de Universidade de Oslo).

Até a extensão pela qual as equações 05 e 06 podem ser aplicadas na complexa geometria do meio poroso, pode-se concluir que para um fluido não molhante deslocar um fluido molhante, a pressão no fluido não molhante deverá ser superior a pressão do fluido molhante mais a pressão capilar, conforme a equação 05. Além disso, conforme a equação 06, pode-se concluir que a pressão capilar (P_c) é menor quando o raio do tubo capilar é maior.

Por esta razão, o DNAPL preferencialmente ocupa os poros maiores, pois a pressão capilar é menor nos poros maiores e, portanto, o DNAPL consegue

deslocar “mais facilmente” a água existente nos poros maiores do que nos poros menores.

Analogamente, por ser o líquido molhante, a água tende a cobrir os sólidos e ocupar os poros menores nas porções mais constritas do meio poroso devido ao fato de que a pressão capilar nos poros menores é maior e, portanto, a água consegue deslocar “mais facilmente” o DNAPL nos poros menores, conforme a equação 06.

Portanto, pode-se concluir que o DNAPL tende a percolar mais facilmente através de faturas do que no meio poroso, tendo-se em vista que as aberturas existentes nas fraturas são geralmente superiores ao espaço intersticial contido entre os poros, ou seja, a pressão capilar nas fraturas é inferior a pressão capilar nos poros facilitando a percolação de um DNAPL através das fraturas.

A figura a seguir ilustra a fase residual de um DNAPL molhante e não molhante no meio poroso e em fraturas.

Figura 10 – Fase residual de DNAPL no meio poroso e em fraturas (modificado de Pankow e Cherry, 1996).

Portanto, conforme o comportamento de um DNAPL não molhante, pode-se observar que a fase imiscível da contaminação por PCE tende a ficar distribuída e aprisionada nos maiores vazios do meio poroso na forma de uma fase residual contendo o produto puro. Além disso, conforme a água subterrânea não impactada

de montante entra em contato com a fase residual da contaminação por PCE, a água não impactada tende a dissolver a fase residual do PCE até a saturação do composto na água subterrânea em uma concentração que corresponde ao limite de solubilidade do PCE.

Deste modo, pode-se concluir que a área com presença de fase residual de PCE age de fato como uma área fonte primária de contaminação da água subterrânea, pois nesta área ocorre à recarga continua de uma fase dissolvida de PCE no aquífero, promovendo a geração de uma pluma de tetracloroetano dissolvido com concentrações nas regiões localizadas no entorno da fase residual podendo atingir o limite de solubilidade do composto.

Ao longo do tempo, vale notar que a fase dissolvida concentrada na área fonte deverá ser transportada para as regiões de jusante do aquífero pelo processo de advecção, que é o nome dado ao transporte de soluto em subsuperfície em função da movimentação da água subterrânea. O comportamento do fluxo multifásico do sistema contendo o DNAPL e água subterrânea deverá influenciar a condição pela qual o DNAPL deverá penetrar em uma formação geológica permeável.

Conforme apresentado por Pankow e Cherry (1996), o comportamento em subsuperfície causado pelo derramamento de um DNAPL de Tricloroetano (TCE) e de um LNAPL (hidrocarbonetos derivados de petróleo) encontra-se ilustrado a seguir.

Figura 11 – Impactos causados por derramamentos de LNAPL e DNAPL no solo (modificado de Pankow e Cherry, 1996).

Na ilustração anterior, uma camada de argila de baixa permeabilidade desvia a trajetória do DNAPL. Além disso, a dissolução do DNAPL na água subterrânea provoca o aparecimento de uma pluma de contaminação.

Segundo Pankow e Cherry (1996), os impactos causados por um derramamento de DNAPL de (TCE) na rocha fraturada encontram-se ilustrados a seguir. Na ilustração, a dissolução do DNAPL cria uma contaminação nas fraturas e na baixa permeabilidade da matriz rochosa.

Figura 12 – Impactos causados por derramamento de DNAPL na rocha fraturada (modificado de Pankow e Cherry, 1996).

Segundo Pankow e Cherry (1996), quase todo o movimento do DNAPL em subsuperfície ocorre em zonas de continuidade do DNAPL ao longo do meio poroso. Nestas zonas de continuidade, em função da pressão hidrostática existente na coluna contínua de DNAPL, o PCE na fase líquida consegue percolar através dos poros promovendo a migração do produto em subsuperfície.

No entanto, a migração vertical de um DNAPL em subsuperfície pode ser questionada com base no conceito de capilaridade e nas propriedades físicas e geológicas do meio poroso. Primeiramente, segundo Fetter (1994), existe a ocorrência de um fenômeno de dispersão lateral quando um fluido percola no meio poroso, pois a trajetória do fluido tende a se dividir e ramificar para os lados conforme o fluido avança em subsuperfície.

Além disso, o movimento de um DNAPL em subsuperfície tende a enfrentar uma barreira física natural em função da resistência originada pela pressão

capilar, uma vez que a água subterrânea tem maior afinidade de percolar e cobrir os sólidos geológicos do que um DNAPL.

Deste modo, embora um DNAPL seja mais pesado que a água subterrânea, pode-se concluir que a migração vertical de um DNAPL tende a ser limitada pelas forças de capilaridade presentes em subsuperfície, associadas ao processo de dispersão lateral que por sua vez tende a minimizar a presença de uma coluna contínua de DNAPL capaz de fornecer uma pressão hidrostática suficiente para promover a movimentação do DNAPL através do meio poroso.

De fato, segundo Pankow e Cherry (1996), quando o derramamento de PCE cessa as forças que promovem a movimentação do DNAPL deverão se dissipar, em função da redução da pressão hidrostática, e o DNAPL presente nos poros deverá se desconectar, em função das forças de capilaridade, formando uma zona de fase residual de PCE. A remoção do DNAPL presente nos poros deverá ocorrer somente sob a presença de elevados gradientes hidráulicos capazes de induzir o movimento da fase residual de PCE, sendo, portanto, de difícil ocorrência em condições naturais.

A fase residual (aprisionada nos poros) de DNAPL tende a se dissolver na água subterrânea através do processo de difusão molecular, provocado pela diferença de concentração de PCE entre a fase residual e a água subterrânea que atravessa a área fonte da contaminação. Como a solubilidade do PCE é relativamente baixa, a fase residual contendo o produto puro (fase separada) tende a se dissolver lentamente em subsuperfície fazendo com que a persistência da fase residual de DNAPL seja relativamente elevada.

Por fim, deve-se observar que além das fases dissolvida, adsorvida e residual da contaminação por PCE apresentadas anteriormente, uma fase gasosa da contaminação é gerada quando ocorre um derramamento de PCE em subsuperfície pois o tetracloroetano é um composto orgânico volátil (VOC).

Segundo Politi (1986), o estado físico de uma substância (sólido, líquido ou gasoso) é função das forças atrativas entre as suas moléculas, chamadas forças de Van Der Waals.

As atrações intermoleculares de Van Der Waals (forças de atração dipolo-dipolo) manifestam-se no estado sólido e líquido com moléculas polares. Isto explica por que o tetracloroetano é um composto orgânico volátil, tendo-se em vista que o

PCE é uma molécula apolar, apresentando, portanto, baixa atração intermolecular no estado sólido e líquido. De fato, o PCE apresenta um grau de volatilização relativamente alto, conforme sua pressão de vapor de 18,9 mmHg, vide tabela 01.

Portanto, considerando que o PCE é um composto volátil, que a fase residual de PCE contém um produto de elevada pressão de vapor e que os poros da zona não saturada estão parcialmente preenchidos por vapores, pode ocorrer à presença de PCE no estado gasoso na zona não saturada.

Portanto, conforme o comportamento do PCE descrito nesta seção, ao todo um derramamento deste produto em subsuperfície poderá originar quatro fases distintas de contaminação:

- Fase dissolvida: massa de PCE presente na água subterrânea;
- Fase adsorvida: massa de PCE adsorvida no solo;
- Fase residual: massa de PCE presente na forma de produto puro (DNAPL) e
- Fase gasosa: massa de PCE presente no estado gasoso.

3.4 – Geração de vapores de PCE em subsuperfície

Conforme visto na seção anterior, desde que exista a presença de uma fase residual de PCE na zona não saturada, deverá existir uma fase gasosa de PCE proveniente da volatilização do produto contido na fase residual.

Segundo Politi (1986), denominamos pressão máxima de vapor de um líquido a pressão que seu vapor exerce, num recipiente fechado, quando está em equilíbrio com o líquido. Todo líquido tem pressão de vapor, quanto mais volátil é o líquido, maior é a pressão de vapor e quanto maior é a temperatura, maior é a pressão de vapor.

Segundo Otten et al. (1997), quando uma contaminação é provocada por um composto orgânico líquido, a concentração em equilíbrio na fase de vapor será proporcional a pressão de vapor do contaminante e a concentração na solução será igual à solubilidade do contaminante.

O cálculo da concentração de um determinado produto na fase gasosa pode ser obtido a partir da equação de Clapeyron para gases ideais, conforme apresentado a seguir.

$$PV = nRT \quad \text{(equação 07)}$$

Segundo Otten et al. (1997), a máxima concentração na fase gasosa é proporcional à pressão de vapor saturada da contaminação. Deste modo, a máxima concentração de PCE na fase gasosa pode ser obtida a partir da pressão de vapor (P_v) do PCE. A equação anterior pode ser reescrita da seguinte forma:

$$n/V = P_v / (R.T) \quad (\text{equação 08})$$

Sabendo-se que o número de moles é igual à massa (M) dividida pela massa molar (MM) e que a concentração do gás (C_g) pode ser expressa como a massa de gás (M) dividida pelo volume do gás (V), a equação 08 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$C_g = M/V = (P_v.MM) / (R.T) \quad (\text{equação 09})$$

Sendo:

C_g = concentração de vapor (gramas/litro);

P_v = pressão de vapor do gás (atm);

MM = massa molar (gramas/mol);

R = constante universal dos gases (0,082 atm.litros/mol.Kelvin); e

T = temperatura (Kelvin).

Conforme os dados da tabela 01, a pressão de vapor do PCE é de 18,9 mmHg (0,025 atm) a 25° Celsius e a massa molar é de 165,8 g/mol. Substituindo estes valores na equação 09, adotando uma temperatura de 298 Kelvin (25 ° Celsius), e realizando-se os cálculos pertinentes, a máxima concentração de vapor de PCE a 25 ° Celsius é de 0,17 gramas/litro.

Portanto, teoricamente, a máxima concentração que pode ser encontrada nos vapores presentes na zona não saturada é de 0,17 g/L de PCE. De acordo com Otten et al. (1997) a constante de Henry do PCE pode ser obtida conforme a equação a seguir.

$$H_{cc} = (P_v \cdot MM) / (S \cdot R \cdot T) \quad (\text{equação 10})$$

Sendo que, conforme os dados da tabela 01:

P_v = pressão de vapor do PCE (0,025 atm);

MM = massa molar do PCE (165,8 g/mol);

S = limite de solubilidade em gramas do PCE (0,2 g/L);

R = constante universal dos gases (0,082 atm.L/mol.K);

T = temperatura adotada (298 Kelvin); e

H_{cc} = constante de Henry (adimensional).

Realizando-se os cálculos pertinentes na equação 10, a constante de Henry (adimensional) do PCE é igual a 0,85 para uma temperatura de 25° Celsius. Portanto, pode-se concluir que após o equilíbrio entre as fases em um ambiente fechado a concentração de PCE na fase gasosa corresponde a 85% da concentração de PCE na fase líquida, confirmando o fato de que o PCE possui um elevado teor de volatilização.

Segundo Otten et al. (1997), a concentração entre a fase gasosa e a fase dissolvida em água de um dado produto pode ser obtida conforme a equação a seguir.

$$C_g = H_{cc} \cdot C_w \quad (\text{equação 11})$$

Sendo:

C_g = concentração na fase gasosa (g/L);

C_w = concentração na fase dissolvida (g/L); e

H_{cc} = constante de Henry (adimensional).

Considerando que a máxima concentração de PCE dissolvida na água subterrânea corresponde ao limite de solubilidade do produto (S), a equação 11 pode ter sido obtida substituindo-se a equação 10 na equação 09.

Em termos práticos, dada uma concentração de PCE na fase dissolvida pode-se calcular a concentração de PCE na fase gasosa a partir da constante de Henry (0,85) do PCE. Portanto, pode-se concluir que a concentração de vapores de

PCE originada a partir da pluma de PCE com concentração igual ao limite de solubilidade do composto (0,2 g/L) poderá gerar vapores de PCE com uma concentração de 0,17 g/L (0,2 g/l x 85%).

Portanto, a máxima concentração de PCE na fase gasosa (0,17 g/L) pode ser obtida tanto a partir do produto puro (vide equação 09) quanto da fase dissolvida apresentando uma concentração equivalente ao limite de solubilidade do PCE (vide equação 11).

Vale ressaltar que um cuidado especial deve ser tomado para a utilização dos valores da constante de Henry disponíveis na literatura. A título de exemplo, diferentemente da constante de Henry (H_{cc}) discriminada anteriormente que relaciona a concentração na fase gasosa com a concentração na fase dissolvida, a constante de Henry (H_{pc}) reportada na tabela 01 é de 0,0174 (atm.m³/mol) e pode ser utilizada para calcular a pressão dos gases de PCE (atm) a partir da concentração de PCE na água subterrânea (mol/m³), conforme discriminado a seguir.

$$P_v = H_{pc} \cdot C_w \quad (\text{equação 12})$$

Sendo:

P_v = Pressão de Vapor da fase gasosa (atm);

C_w = Concentração na fase dissolvida (mol/m³); e

H_{pc} = Constante de Henry (atm.m³/mol).

Portanto, conforme tabela 01, para uma pressão de vapor do PCE de 0,025 (atm), constante de Henry do PCE de 0,0174 (atm.m³/mol), massa molar do PCE de 165,8 g/mol e substituindo-se estes valores na equação 12, a concentração de PCE na fase dissolvida é de 0,238 g/L. Vale ressaltar que o valor calculado para uma concentração na fase dissolvida de 0,238 g/L é praticamente idêntico ao valor calculado por Pankow e Cherry (1996) para o limite de solubilidade do PCE de 0,236 g/L, vide tabela 01.

3.5 – Valores de referência ambiental do PCE

De acordo com aos dados disponibilizados pela Agência Ambiental Norte Americana (USEPA), as concentrações limite para vapores de PCE encontram-se discriminadas a seguir.

Tabela 02 – Valores de referência para vapores contendo PCE (ug/L)

Composto	AIHA ERPG	NIOSH IDLH	OSHA PEL	ACGIH TLV
Tetracloroeteno (PCE)	1360	1020	685	170
Notas: AIHA ERPG (<i>American Industrial Hygiene Association's emergency response planning guidelines</i>) ACGIH TLV (<i>American Conference of Governmental and Industrial Hygienists' threshold limit value</i>) NIOSH IDLH (<i>National Institute of Occupational Safety and Health's immediately dangerous to life or health</i>) OSHA PEL (<i>Occupational Safety and Health Administration's permissible exposure limit</i>)				

Conforme a seção anterior, sabe-se que a 25° Celsius, a máxima concentração de PCE na fase gasosa equivale a 0,17 g/L ou 170.000 ug/L. Deste modo, a concentração de saturação de PCE é mil vezes superior a concentração limite de PCE no ar ambiente estabelecida pelo limite da ACGIH TLV (170 ug/L).

Fica evidente que devido ao elevado grau de volatilização e toxicidade, pequenas concentrações de PCE na água subterrânea podem gerar vapores acima dos limites de referência estabelecidos.

De fato, conforme a equação 11 e a constante adimensional de Henry de 0,85 calculada anteriormente, uma concentração de PCE de 200 ug/L (mil vezes inferior ao limite de solubilidade do PCE de 200.000 ug/L) na água subterrânea poderá originar vapores de PCE em uma concentração igual ao limite da ACGIH TLV(170 ug/L).

Os valores de referência vigentes para as concentrações limite do composto PCE na água subterrânea encontram-se expressos na tabela a seguir.

Tabela 03 – Valores de referência para o PCE na água subterrânea (ug/L)

Composto	Portaria nº 518/04	CETESB	DRF	PRGs (USEPA)
Tetracloroetano (PCE)	40	40	40	0,1
Notas: Portaria nº 518/04: Padrão de Potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo DRF: <i>Dutch Reference Framework</i> PRGs: <i>Preliminary Remediation Goals (Region IX)</i> USEPA: <i>United States Environmental Protection Agency</i>				

Deste modo, o valor de limite de intervenção do PCE na água subterrânea conforme preconizado pela companhia de tecnologia de saneamento ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) é de apenas 40 ug/L (40 ppb).

Novamente, se confirma o alto grau de toxicidade do PCE, tendo-se em vista que a concentração na água subterrânea na área fonte de uma contaminação correspondente ao limite de solubilidade (200000 ug/L) do composto deverá ser 5000 vezes superior ao limite de intervenção preconizado pela CETESB (40 ug/L).

Portanto, um derramamento em subsuperfície de um tambor contendo 200 litros de PCE possui uma massa de 320 kg (200 L x 1,6 kg/L) de contaminantes. Teoricamente, esta massa de contaminação de PCE é suficiente para impactar a qualidade de 8 bilhões de litros de água subterrânea, conforme os valores de referência da CETESB (40 ug/L).

3.6 – Aspectos hidrogeológicos do transporte de tetracloroetano

Advecção é o processo pelo qual os compostos dissolvidos (solutos) são transportados através do movimento da água subterrânea. Deste modo, a pluma de contaminação de tetracloroetano gerada na área fonte do derramamento é transportada através do aquífero pelo processo de advecção.

Segundo Fetter (1994), a velocidade linear média de um fluido em subsuperfície pode ser calculada conforme a seguinte equação.

$$V = \frac{K.i}{Ne} \quad (\text{equação 13})$$

Sendo:

V = velocidade linear média da água subterrânea (cm/s);

K = condutividade hidráulica (cm/s);

Ne = porosidade efetiva (%); e

i = gradiente hidráulico (m/m).

A porosidade efetiva e o gradiente hidráulico são propriedades relacionadas ao meio físico. Segundo Fetter (1994), a condutividade hidráulica pode ser referida como um termo de coeficiente de permeabilidade da água subterrânea que por sua vez depende das propriedades do meio físico associadas às propriedades do fluido, conforme a equação a seguir.

$$K = \frac{k.\rho.g}{\mu} \quad (\text{equação 14})$$

Sendo:

K = condutividade hidráulica (cm/s);

k = permeabilidade intrínseca (cm²);

g = aceleração da gravidade (cm/s²);

μ = viscosidade do fluido (g /s.cm); e

ρ = densidade do fluido (g/cm³).

Portanto, enquanto a permeabilidade intrínseca e a aceleração da gravidade são propriedades do meio físico, a viscosidade e a densidade são propriedades dos fluidos. A viscosidade e a densidade da água e do PCE encontram-se expressas a seguir.

Água (25° Celsius):

- Densidade = 0,997 g/cm³ e viscosidade = 0,008937 g/s.cm
- Fonte: Fetter (1994)

PCE (25° Celsius):

- Densidade = 1,630 g/cm³ e viscosidade = 0,009000 g/s.cm
- Fonte: Pankow e Cherry (1996)

A análise dos dados anteriores, permite constatar que as viscosidades da água e do PCE a 25° Celsius são bastante semelhantes (diferença inferior a 1%), semelhança esta que não ocorre ao se analisar às respectivas densidades destes compostos.

Substituindo a densidade e a viscosidade da água e a do PCE na equação 14, pode-se concluir que, para um mesmo cenário geológico (mesma permeabilidade intrínseca e mesma aceleração da gravidade), um DNAPL de PCE deveria apresentar uma condutividade hidráulica aproximadamente 60% superior a da água subterrânea.

Analogamente, substituindo as respectivas condutividades hidráulicas na equação 13, pode-se concluir que a velocidade linear média do DNAPL de PCE também seria 60% superior a da água subterrânea para um mesmo cenário geológico (mesma permeabilidade intrínseca, aceleração da gravidade, porosidade efetiva e gradiente hidráulico).

No entanto, vale ressaltar que as análises realizadas são apenas conceituais e não levam em consideração a resistência provocada pelas forças de capilaridade presentes em fluxo multifásico (sistema contendo DNAPL, água subterrânea e a superfície dos sólidos) que restringiriam a movimentação de um DNAPL de PCE em subsuperfície, conforme visto anteriormente.

No que tange a fase dissolvida de PCE, a mesma é transportada no aquífero por advecção e portanto pode-se admitir que a velocidade linear média da pluma de PCE (fase dissolvida) corresponde à velocidade linear média da água subterrânea. Porém, conforme discutido anteriormente, parte da massa de PCE proveniente da pluma de contaminação fica adsorvida no solo criando uma

retardação da velocidade da pluma de PCE com relação à velocidade da água subterrânea.

Segundo Fetter (1994), se o soluto é reativo, o mesmo deverá se movimentar a uma velocidade menor do que a água subterrânea devido ao fenômeno de adsorção. O grau de retardação de velocidade de uma pluma de contaminação (fase dissolvida) ao atravessar o solo pode ser calculado conforme a equação a seguir.

$$V_c = V_x / [1 + (\rho / n) \cdot (K_d)] \quad \text{(equação 15)}$$

Sendo:

V_c = velocidade média da pluma do soluto (m/dia);

V_x = velocidade média da água subterrânea (m/dia);

K_d = coeficiente de adsorção (L/kg);

ρ = densidade do solo (kg/L); e

n = porosidade do solo (%).

Existindo carbono orgânico no solo, o denominador da equação anterior deverá ser superior a 1 e portanto pode-se concluir que a velocidade média da pluma de PCE deverá ser inferior a velocidade média da água subterrânea. Apenas a título de exemplo, suponhamos uma argila de porosidade igual a 35%, peso específico de 1,6 kg/L e fração de carbono orgânico de 1%. Substituindo estes dados nas equações 03 e 15 e adotando um coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do PCE de 364 L/kg (vide tabela 1), a velocidade média da pluma de PCE deverá ser aproximadamente 18 vezes inferior a velocidade da água subterrânea.

Solutos conservativos tais como o cloreto não são adsorvidos no solo e portanto não sofrem retardação, ou seja solutos conservativos se movem com a mesma velocidade média da água subterrânea. A figura a seguir ilustra claramente o efeito da retardação de uma pluma de PCE (soluto não conservativo) em comparação com uma pluma de cloreto (CL - soluto conservativo) e tetracloreto de carbono (CTET – soluto não conservativo), de acordo com um experimento realizado no aquífero próximo ao aterro de *Borden* no Canadá, conforme apresentado por Pankow e Cherry (1996).

Figura 13 - Retardação da pluma de PCE com relação à pluma de cloreto (modificado de Pankow e Cherry, 1996).

Na ilustração anterior, o intervalo de contorno para o cloreto é de 5,0 mg/L e para o PCE e CTET é de 0,1 ug/L.

Portanto, com base no transporte de um soluto conservativo como o cloreto e conforme pode ser observado na figura anterior, à velocidade média da fase dissolvida de PCE tende a ser inferior a velocidade média da água subterrânea em função do processo de adsorção da pluma de PCE ao solo.

3.7 – Degradação natural do composto tetracloroetano em subsuperfície

Segundo Pankow e Cherry (1996), muitos hidrocarbonetos halogenados, tais como o PCE, apresentam o potencial para transformações químicas (abióticas) e microbiológicas. A hidrólise é provavelmente o estudo mais abrangente realizado para transformações abióticas de compostos halogenados. A taxa de hidrólise é dependente das concentrações de íons hidroxilas (OH^-) em solução. Considerando um pH igual a 7 e a temperatura da água variando entre 10 a 25° Celsius, a meia vida do PCE é de $1,3 \times 10^6$ anos através do processo de hidrólise abiótica.

Ou seja, o composto PCE é extremamente estável e praticamente não reage com as hidroxilas presentes na água subterrânea, tendo-se em vista que a sua meia vida em subsuperfície seria superior a um milhão de anos caso fosse considerado apenas o processo de hidrólise. Na terminologia ambiental, quando um composto apresenta elevada persistência em subsuperfície, tal como o PCE, o composto é denominado recalcitrante.

No entanto, o composto PCE pode ser degradado naturalmente por bactérias. O mecanismo por trás da degradação natural de contaminantes é determinado pelas propriedades do composto e da população de bactérias que se encontra presente em subsuperfície. A degradação do PCE é um exemplo de degradação onde o contaminante não serve como um nutriente (fonte de carbono) mas como um receptor de elétrons.

Segundo Pankow e Cherry (1996), o composto tetracloroetano em subsuperfície sofre atenuação natural através do processo de decloração redutiva. A decloração redutiva consiste na retirada gradual dos átomos do cloro da estrutura molecular do PCE em função da redução química (ganho de elétrons) da molécula de PCE.

Segundo Otten et al. (1997), a degradação do composto PCE ocorre somente em condições anaeróbicas onde algumas bactérias podem usar os compostos clorados durante a conversão do material orgânico. No entanto, conforme os átomos de cloro são removidos da molécula, menos energia é gerada e a velocidade da atenuação natural diminui.

Deste modo, o composto PCE, contendo 4 átomos de cloro em sua estrutura molecular, perde sucessivamente os átomos de cloro gerando os compostos tricloroeteno (TCE) com 3 átomos de cloro, 1,1 dicloroeteno (1,1 DCE), cis 1,2 – DCE e trans 1,2 DCE todos com 2 átomos de cloro cada e o cloreto de vinila (VC) com 1 átomo de cloro. No final do processo de atenuação natural o composto cloreto de vinila forma os compostos etano (C_2H_6), gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e cloreto (Cl^-), conforme ilustrado a seguir.

Figura 14 - Degradação do composto PCE (modificado de USEPA, 1998).

Os valores dos coeficientes de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}) do PCE e dos seus subprodutos de degradação natural encontram-se apresentados a seguir.

Tabela 04 – Coeficientes de adsorção ao carbono orgânico (mL/g)

Composto	Koc (ml/g)	Referência
PCE	364	Pankow e Cherry (1996)
TCE	126	Pankow e Cherry (1996)
1,1 DCE	65	Pankow e Cherry (1996)
Cis 1,2 DCE	86	Pankow e Cherry (1996)
Trans 1,2 DCE	59	Pankow e Cherry (1996)
Cloreto de Vinila	10	Otten et al. (1997)

Uma grande preocupação ambiental da atenuação natural do composto PCE advém da formação de cloreto de vinila (VC: *Vinyl Chloride*) durante o processo de decloração redutiva. Conforme apresentado na tabela anterior o cloreto de vinila possui um Koc de 10 enquanto o PCE apresenta um Koc de 364. Deste modo, a pluma de cloreto de vinila deverá possuir uma mobilidade bem maior do que a do PCE, conforme a equação 15, tendo-se em vista que o composto cloreto de vinila fica muito menos adsorvido no solo contendo carbono orgânico do que o composto PCE.

Além disso, conforme os valores de referência preconizados pela CETESB, o limite de intervenção do cloreto de vinila é de 5 ug/L, 8 vezes inferior, portanto, ao limite de intervenção do PCE de 40 ug/L. O valor de referência estabelecido pela CETESB para o TCE é de 70 ug/L, para o 1,1 DCE é de 30 ug/L e a somatória para cis 1,2 DCE e trans 1,2 DCE é 50 ug/L.

Deste modo, pode-se concluir que o processo de degradação natural do composto PCE produzindo o composto cloreto de vinila em subsuperfície, gera de fato um subproduto mais móvel (conforme Koc do composto), mais tóxico (conforme valores de intervenção da CETESB), e mais persistente em subsuperfície, tendo-se em vista que conforme os átomos de cloro são removidos da molécula de PCE, menos energia é gerada e a velocidade da atenuação natural diminui.

Além disso, a geração de produtos de degradação natural reduzem a solubilidade efetiva do composto tetracloreto de eteno em subsuperfície, conforme a lei de Raoult apresentada na equação a seguir.

$$S_{ef} = X \cdot C_{sat} \quad \text{(equação 16)}$$

Sendo:

S_{ef} = solubilidade efetiva (mg/L);

X = fração molar do composto (adimensional); e

C_{sat} = limite de solubilidade do composto (mg/L).

Portanto, pode-se concluir que em função da geração de subprodutos de degradação natural, poderá existir uma fase residual de PCE quando as concentrações na água subterrânea de PCE forem superiores a solubilidade efetiva do composto.

Devido à redução da solubilidade efetiva do composto PCE, o tempo necessário para a remoção de massa de PCE em subsuperfície através de técnicas tradicionais como bombeamento e tratamento fica incrementado pois a redução da solubilidade efetiva implica em redução na taxa de remoção de massa através de bombeamento.

Vale ainda ressaltar que o processo de degradação aeróbica fornece mais energia do que a degradação anaeróbica. Portanto, desde que exista oxigênio suficiente na formação, a velocidade do processo de degradação aeróbica é relativamente superior a degradação anaeróbica o que confirma novamente o comportamento recalcitrante do composto PCE em subsuperfície tendo-se em vista que o mesmo sofre apenas degradação anaeróbia e portanto mais lenta.

3.8 – Propriedades do PCE e a contaminação de águas subterrâneas

Assim como os demais solventes clorados, as principais propriedades físico, químicas e biológicas do composto PCE que contribuíram para a contaminação de águas subterrâneas encontram-se expressas a seguir, de acordo com as informações apresentadas anteriormente e os levantamentos feitos por Pankow e Cherry (1996).

- Alta volatilidade: A volatilização do PCE (pressão de vapor de 0,025 atm) pode ter gerado uma falsa impressão de como este produto deve ser manuseado. Acreditava-se que solventes clorados derramados sobre o solo deveriam volatilizar facilmente para a atmosfera;
- Alta densidade: A densidade do tetracloroetano ($1,6 \text{ g/cm}^3$) é superior a da água (1 g/cm^3). Isto significa que, havendo quantidade suficiente, um DNAPL de PCE pode migrar verticalmente através da zona saturada;
- Baixa viscosidade: A viscosidade do PCE ($0,009000 \text{ g/s.cm}$) é praticamente igual a da água subterrânea. A velocidade de migração de um DNAPL de PCE em subsuperfície seria mais lenta caso a viscosidade do PCE fosse elevada;
- Tensão interfacial: A tensão interfacial entre o PCE e a água subterrânea tende a formar uma fase residual do produto que fica aprisionada nos poros;
- Baixa solubilidade absoluta: Um DNAPL de PCE dissolve-se lentamente na água subterrânea em função da baixa solubilidade do composto (200 mg/L);
- Alta solubilidade relativa: A solubilidade do PCE (200000 ug/L) é 5 mil vezes superior a concentração deste produto que pode ser perigosa a saúde humana (40 ug/L), conforme preconizado pela CETESB;
- Partição do composto no solo: O elevado coeficiente de partição do PCE (364 mL/g) proporciona condições para o contaminante se fixar no solo, retardando o seu movimento na água subterrânea e criando impactos ambientais no solo; e
- Baixa degradação: A baixa degradabilidade do PCE em condições naturais, quer seja por meios bióticos ou abióticos, significa que este composto pode permanecer em subsuperfície por longos períodos.

3.9 – Alternativas de remediação do PCE em subsuperfície

Primeiramente, em função dos baixos custos relativos associados ao processo de monitoramento e pelo fato do composto PCE ser passível de sofrer degradação natural, a atenuação natural monitorada é normalmente levada em conta quando se realiza um estudo de alternativas de remediação para o tetracloroeteno.

No entanto, conforme visto anteriormente, o composto PCE é um composto recalcitrante em subsuperfície. Deste modo, o emprego da técnica de remediação por atenuação natural monitorada apresenta aspectos negativos quanto ao tempo de monitoramento necessário até atingir os níveis de intervenção e os riscos de que a pluma de contaminação possa migrar e atingir potenciais receptores em função da persistência do PCE em subsuperfície. Além disso, existem os riscos associados à geração de subprodutos mais móveis e mais tóxicos como o cloreto de vinila durante o processo de atenuação natural.

Outra alternativa de remediação que deve ser levada em consideração para a remediação de áreas impactadas por PCE é a escavação e remoção. Porém, deve-se enfatizar que os custos para emprego desta alternativa podem se tornar muito elevados caso exista a necessidade de realizar demolições de estruturas para se ter acesso as áreas de remoção. Além disso, em função da presença de DNAPLs, os impactos causados na água subterrânea podem ocorrer em elevadas profundidades o que pode inviabilizar financeiramente e tecnicamente o processo de escavação e remoção.

Conforme citado anteriormente, o emprego da técnica de bombeamento e tratamento apresenta limitações, pois a baixa solubilidade absoluta do composto restringe a eficiência do processo de remoção de massa dos contaminantes presentes na fase dissolvida e acaba gerando elevados volumes de efluentes para tratamento o que pode aumentar os custos operacionais expressivamente. Além disso, a existência da fase residual de PCE na forma de DNAPL cria condições de fluxo multifásico em subsuperfície que limitam a remoção da fase residual de PCE presente no meio poroso através do processo de bombeamento.

Os sistemas de extração de alto vácuo tem apresentado resultados promissores para a remoção de massa de PCE em subsuperfície. Estes sistemas permitem a extração simultânea de PCE na fase dissolvida, fase separada e fase de

vapores através da aplicação de alto vácuo em subsuperfície. No entanto, segundo Suthersan (1996), a tecnologia de sistemas de alto vácuo pode ser aplicada apenas em um limitado número de cenários hidrogeológicos, tendo-se em vista que formações muito permeáveis inviabilizam o rebaixamento e a aeração do aquífero pelo sistema de alto vácuo e formações muito pouco permeáveis inviabilizam o fluxo de vapores e a extração dos contaminantes presentes.

Além disso, a extração da contaminação por sistemas de alto vácuo necessita que a fase líquida, fase separada e a fase de vapor necessitem de um sistema de tratamento de contaminantes por sobre a superfície para possibilitar a sua disposição final o que acaba incrementando substancialmente os custos operacionais envolvidos.

Segundo Otten et al. (1997), as tecnologias de remediação *in situ* procuram promover o tratamento da contaminação sem remover o solo, atuando diretamente onde a contaminação se encontra. Deste modo, as tecnologias de remediação *in situ* apresentam a característica de não necessitar de sistemas de tratamento e disposição final dos contaminantes extraídos da subsuperfície, o que ocorre nos processos de remediação *ex-situ* tais como escavação e remoção, extração de alto vácuo e sistemas de bombeamento e tratamento citados anteriormente.

A oxidação química *in situ* é um método eficiente de destruir compostos organoclorados usando a reação direta com oxidantes aplicados em subsuperfície. Os compostos organoclorados são diretamente mineralizados (ou seja, destruídos) pela reação.

Segundo Pankow e Cherry (1996), o uso de permanganato (MnO_4^-) para oxidar contaminantes orgânicos possui uma longa história no tratamento de águas e efluentes. Adaptando esta história para remediação, os estudos realizados tem mostrado que as soluções de permanganato são eficientes em destruir DNAPLs contendo os solventes tetracloroetano (PCE) e o tricloroetano (TCE) em água subterrânea.

O permanganato quebra a ligação dupla existente no PCE e no TCE formando dióxido de carbono (CO_2), Cloreto (Cl^-) e o dióxido de manganês (MnO_2). Deste modo, a injeção de permanganato pode ser utilizada para a oxidação química *in situ* (ISCO) do composto tetracloroetano em subsuperfície.

3.10 – Propriedades químicas do permanganato de potássio

O permanganato pode ser encontrado comercialmente em duas formas químicas distintas, a saber, permanganato de potássio (KMnO_4) e o permanganato de sódio (NaMnO_4). O permanganato de potássio é comercialmente mais econômico do que o permanganato de sódio, apresenta impurezas em sua constituição devido à presença de metais e pode ser adquirido na forma de um sólido granular cristalino.

O permanganato de sódio é relativamente mais caro e apresenta um teor de metais inferior ao do permanganato de potássio, pode ser adquirido na forma líquida e apresenta um limite de solubilidade superior ao do permanganato de potássio.

O permanganato de potássio (KMnO_4) é um composto cristalino roxo com um brilho metálico, conforme ilustrado a seguir.

Figura 15 - Ilustração do permanganato de potássio (modificado de Wikipedia).

Segundo a agência ambiental Norte Americana (USEPA: *United States environmental protection agency*), o permanganato de potássio é utilizado primariamente para controlar gosto e dores, remover a coloração, controlar o crescimento bacteriológico em unidades de tratamento de água, e remover os íons ferro e manganês. Embora o permanganato de potássio tenha muitos usos

potenciais como um oxidante, o permanganato de potássio pode ser considerado um fraco agente desinfetante.

As soluções contendo o permanganato de potássio apresentam um aspecto colorimétrico que vai do rosa claro ao roxo escuro dependendo da concentração de permanganato presente, conforme ilustrado a seguir.

Figura 16 – Aspecto da solução de permanganato (concentrações em mg/L)

A fórmula estrutural do permanganato de potássio encontra-se apresentada a seguir.

Figura 17 – Fórmula estrutural do permanganato de potássio (adaptado de Chemfinder).

Os números atômicos dos átomos de manganês, potássio e oxigênio existentes no permanganato de potássio foram obtidos a partir dos dados existentes na classificação periódica dos elementos criada por J. Lothar Meyer e Dimitri I. Mendeleiev em 1869 e encontram-se expressos a seguir.

Manganês: número atômico (Z) = 25;

Oxigênio: número atômico (Z) = 8; e

Potássio: número atômico (Z) = 19.

Deste modo, a distribuição eletrônica dos átomos de manganês, potássio, e oxigênio existentes no permanganato de potássio encontra-se discriminada a seguir.

Configuração eletrônica do potássio (Z=19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Configuração eletrônica do oxigênio (Z=8): $1s^2 2s^2 2p^4$

Configuração eletrônica do manganês (Z=25): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Portanto, o átomo de potássio possui 1 elétron na sua camada mais externa (4ª camada), o átomo de oxigênio possui 6 elétrons na sua camada mais externa (2ª camada) e o átomo de manganês possui 2 elétrons na sua camada mais externa (4ª camada). A camada mais externa, ou última camada, também pode ser denominada como camada de valência. O manganês forma compostos nos estados de oxidação +2, +3, +4, +5, +6 e +7, sendo mais comuns os estados +2, +4 e +7. Os compostos de manganês no estado +7 (permanganatos) são fortes agentes oxidantes. Os compostos de manganês no estado +2 (manganosos) são agentes redutores.

Deste modo, conforme a distribuição eletrônica dos átomos de manganês, potássio, e oxigênio e a tendência de possuir 8 elétrons na última camada (teoria do octeto), pode-se representar o composto permanganato de potássio pela estrutura de Lewis ilustrada a seguir, onde um átomo é circundado por um número de pontos correspondentes ao número de elétrons.

- Elétron pertencente ao manganês
- Elétron pertencente ao oxigênio
- Elétron pertencente ao potássio

Figura 18 – Estrutura de Lewis do KMnO_4 .

A análise da fórmula eletrônica (estrutura de Lewis) do KMnO_4 permite concluir que as ligações químicas existente entre 3 átomos de oxigênio com o átomo de manganês são ligações covalentes do tipo dupla.

A ligação existente entre o átomo remanescente de oxigênio e o átomo de manganês é uma ligação covalente do tipo simples. Por fim, a ligação existente entre o átomo de oxigênio e o átomo de potássio é uma ligação iônica, onde o oxigênio ganhou um elétron se transformando em um ânion e o potássio perdeu um elétron se transformando em um cátion.

Conforme informado anteriormente, segundo Politi (1986), um composto é dito molecular se a sua estrutura apresentar apenas ligações covalentes, caso o composto apresente pelo menos uma ligação iônica ele será classificado como composto iônico. Portanto, conforme a fórmula eletrônica do KMnO_4 , pode-se concluir que o composto permanganato de potássio é um composto iônico.

Segundo Russell (1981), a ligação iônica é mais comumente encontrada nos sólidos iônicos, na forma de uma estrutura espacial que contém grandes números de íons positivos e negativos interligados.

Segundo Politi (1986), os íons agrupam-se em conjuntos cristalinos de modo à melhor se acomodarem numa forma geométrica definida. A forma e o tamanho do cristal são definidos pela forma, tamanho e ordenação dos íons

presentes. O modelo da estrutura espacial cristalina do permanganato de potássio encontra-se ilustrado a seguir.

Figura 19 – Estrutura espacial do KMnO_4 (modificado de Wikipedia).

Segundo Russel (1981), na realidade, os íons estão muito próximos um dos outros num arranjo de maior estabilidade possível de modo a formar cristais iônicos. Na estrutura espacial do permanganato de potássio apresentada anteriormente, o íon K^+ encontra-se ilustrado pela cor roxa escura e está separado do permanganato (MnO_4^-), os átomos de manganês pela cor roxa clara, os átomos de oxigênio pela cor vermelha, sendo que os átomos de manganês e oxigênio encontram-se unidos formando o composto iônico permanganato (MnO_4^-).

Segundo Politi (1986), os compostos iônicos são sólidos cristalinos a temperatura ambiente, a água é o seu melhor solvente (quando forem solúveis), são duros, quebradiços e geralmente transparentes, possuem altos pontos de fusão e ebulição, são maus condutores no estado sólido, mas em solução aquosa conduzem corrente elétrica pois sofrem dissociação iônica.

De fato, o composto permanganato de potássio possui estrutura cristalina, é um composto sólido a temperatura ambiente pois possui elevado ponto de fusão (240° Celsius), é duro, quebradiço e possui elevada solubilidade em água (64000 mg/L). As principais propriedades químicas do permanganato de potássio encontram-se expressas a seguir.

Tabela 05 – Propriedades físico-químicas do permanganato de potássio.

Descrição	Dados/Valores	Referência
Fórmula Química	KMnO ₄	Syrres
CAS	7722-64-7	Syrres
Peso Molecular (g/mol)	158,04	Syrres
Densidade (kg/L)	2,7	Carus
Ponto de Fusão (°C)	240	Syrres
Pressão de Vapor (mmHg, 25° C)	2,32 x 10 ⁻²⁰	Syrres
Solubilidade (mg/L, 20 ° C)	64000	Syrres
Log Kow	-1,73	Syrres

3.11 – Oxidação química do PCE utilizando permanganato de potássio

Segundo Politi (1986), inicialmente a palavra oxidação referia-se apenas as reações nas quais existia a participação do átomo de oxigênio. Atualmente, o conceito da palavra oxidação foi ampliado a ponto de afirmarmos que um composto sofreu oxidação sem necessariamente haver oxigênio na reação.

Deste modo, o conceito atual da palavra oxidação significa perda de elétrons, em função da semelhança eletrônica que existe entre as primitivas reações químicas chamadas de oxidação envolvendo perda de elétrons de um determinado átomo para o oxigênio. Em contraposição a oxidação, usamos a palavra redução significando ganho de elétrons.

O permanganato de potássio (KMnO₄) é um composto químico inorgânico, formado pelos íons potássio (K⁺) e permanganato (MnO₄⁻). O permanganato de potássio é um forte agente oxidante comumente utilizado no tratamento de água para torna-lá potável.

Conforme visto anteriormente, a ligação dupla do composto PCE é constituída de uma ligação σ forte e uma ligação π fraca e os elétrons na ligação π estão mais disponíveis para reagentes ávidos por elétrons tais como compostos oxidantes. Por ser um forte agente oxidante, o permanganato de potássio poder ser utilizado para realizar a oxidação química in situ (ISCO: *in situ chemical oxidation*) do composto tetracloroeteno (PCE).

Segundo Huang et al. (2001), a reação química entre o permanganato (MnO_4^-) e o tetracloreto (PCE) pode ser descrita da seguinte maneira:

Conforme a equação anterior, a oxidação do PCE através do permanganato deverá gerar íons H^+ e Cl^- , o que sugere que a condutividade elétrica da água deverá aumentar em função de geração de íons em solução, o pH da água deverá diminuir tornando-se mais ácido em função da geração de H^+ e o potencial de redução (redox) do meio será elevado em função da presença do oxidante. De fato, segundo Cavé et al. (2007), o monitoramento das alterações no potencial redox e da condutividade elétrica da água subterrânea pode ser realizado de forma a se determinar a eficiência do tratamento de PCE através da ISCO utilizando o permanganato.

Segundo Huang et al. (2001), o caminho da reação de oxidação do PCE utilizando o permanganato de potássio encontra-se ilustrado a seguir.

Figura 20 – Caminho da reação química entre o MnO_4^- e o PCE (modificado de Huang et al., 2001).

Através da análise do caminho da reação química entre o permanganato e o PCE, pode-se notar que durante o primeiro estágio da reação, o permanganato quebra a ligação dupla existente entre os átomos de carbono na molécula de tetracloreto de eteno transformado a em uma ligação simples, ratificando a informação anterior de que a ligação π é mais fraca do que a ligação σ e que os elétrons na ligação π estão mais disponíveis para agentes oxidantes.

Conforme a figura anterior, os subprodutos intermediários da reação química são oxidados até a formação do precipitado dióxido de manganês, gás carbônico e ácido clorídrico, coerentemente com a reação química apresentada na

equação 17, tendo-se em vista que o ácido clorídrico é um composto altamente ionizável e deverá gerar os íons Cl^- e H^+ .

O permanganato de potássio sofre dissociação iônica em solução aquosa formando os íons potássio e permanganato, com base no comportamento de compostos iônicos definido por Politi (1986). Portanto, reescrevendo a equação 17, a reação química entre o permanganato de potássio (KMnO_4) e o tetracloreto (PCE) encontra-se apresentada a seguir.

Segundo Politi (1986), o número de oxidação do elemento formado por um íon é a sua própria carga. Num íon composto, a soma dos números de oxidação dos elementos é igual à carga do íon. Em um composto, a soma dos números de oxidação de todos os átomos é igual a zero. Em um composto covalente, o número de oxidação de um elemento é a carga que ele adquiriria se houvesse completa separação dos átomos da molécula considerando-se que o átomo mais eletronegativo iria receber o par eletrônico da ligação.

Deste modo, o número de oxidação (Nox) dos elementos químicos existentes na reação química entre o permanganato de potássio (KMnO_4) e o PCE (C_2Cl_4) encontram-se apresentados na tabela a seguir.

Tabela 06 – Nox dos elementos químicos na reação entre o KMnO_4 e o C_2Cl_4

Descrição		Átomos / Elementos						Σ Nox
		K	Mn	O	C	Cl	H	
Compostos	KMnO_4	+1	+7	-2	-	-	-	0
	C_2Cl_4	-	-	-	+2	-1	-	0
	H_2O	-	-	-2	-	-	+1	0
	CO_2	-	-	-2	+4	-	-	0
	MnO_2	-	+4	-2	-	-	-	0
Íons	K^+	+1	-	-	-	-	-	+1
	Cl^-	-	-	-	-	-1	-	-1
	H^+	-	-	-	-	-	+1	+1
Variação do Nox		0	-3	0	+2	0	0	

Deste modo, pode-se concluir que os únicos elementos que sofrerão variação do seu Nox na reação química entre o permanganato de potássio (KMnO_4) e o PCE (C_2Cl_4) foram os átomos de carbono e manganês.

Portanto, cada átomo de carbono perdeu 2 elétrons e foi oxidado, pois o seu Nox passou de +2 (valor do Nox do carbono no PCE) para mais +4 (valor do Nox do carbono no dióxido de carbono).

Analogamente, pode-se concluir que cada átomo de manganês ganhou 3 elétrons e foi reduzido, pois o seu Nox passou de +7 (valor do Nox do manganês no permanganato de potássio) para mais +4 (valor do Nox do manganês no dióxido de manganês). Este resultado está consistente com o número de oxidação +4 ilustrado ao lado do átomo de manganês na figura 20 para a representação do dióxido de manganês.

Segundo Politi (1986), reações de óxido redução (oxi-redução ou redox) são as que se processam com variação do número de oxidação de alguns elementos onde a oxidação e a redução sempre ocorrem simultaneamente. Portanto, pode-se concluir que a reação entre o permanganato de potássio e o tetracloroetano é uma reação de óxido redução, pois nesta reação existiu variação do número de oxidação dos átomos de carbono e manganês, sendo que enquanto o átomo de carbono foi oxidado o átomo de manganês foi reduzido.

Em uma reação de óxido redução, o agente oxidante sofre redução e o agente redutor sofre oxidação. Deste modo, o permanganato de potássio é o agente oxidante por ser a substância que contém o elemento (manganês) que produz a oxidação, sendo portanto o receptor de elétrons. Analogamente, o tetracloroeteno é o agente redutor por ser a substância que produz a redução, sendo portanto o doador de elétrons (carbono).

O balanceamento de equações de óxido redução é feito com base numa contagem de elétrons onde o número de elétrons perdido na oxidação deve ser igual ao número de elétrons ganhos na redução.

O coeficiente do permanganato de potássio na equação 18 é igual a 4. Como a atomicidade do átomo de manganês é igual a 1 no composto permanganato de potássio e cada átomo de manganês ganha 3 elétrons (conforme variação do Nox), pode se concluir 12 ($4 \times 1 \times 3$) elétrons são obtidos pelo agente oxidante (permanganato de potássio).

Analogamente, o coeficiente do PCE na equação em referência é igual a 3. Como a atomicidade do átomo de carbono é igual a 2 na molécula de PCE e cada átomo de carbono ganha 2 elétrons (conforme variação do Nox), pode se concluir que 12 ($3 \times 2 \times 2$) elétrons são cedidos pelo agente redutor (PCE).

Tendo-se em vista que o número total de átomos nos reagentes é igual ao número total de átomos nos produtos e que o número de elétrons perdidos na oxidação do PCE é igual ao número de elétrons ganhos na redução do permanganato, pode-se afirmar que a equação química redox entre o permanganato de potássio e o PCE apresentada na equação 18 encontra-se devidamente balanceada.

Conforme visto anteriormente, a redução química (ganho de elétrons) do composto tetracloroeteno pode promover a sua remoção em subsuperfície através do processo de atenuação natural. No entanto, segundo Pankow e Cherry (1996), o processo de decloração redutiva do composto PCE é raramente obtido a não ser em condições muito redutivas e não sem a presença de bactérias. Ou seja, para a remediação do composto tetracloroeteno em subsuperfície, a necessidade de manutenção da reação microbiológica pode demandar considerável manipulação das condições ambientais em subsuperfície como a injeção de agentes redutores, nutrientes e substratos primários.

Contudo, o processo inverso, ou seja, a oxidação química (perda de elétrons) do composto tetracloroeteno descrita nesta seção também pode promover a sua destruição em subsuperfície através da injeção de oxidantes tais como o permanganato de potássio para a oxidação química *in situ* da molécula de PCE. No entanto, diferentemente do processo de redução química, a oxidação química *in situ* do composto PCE não necessita da presença de bactérias.

Segundo Yan et al. (1999), a capacidade do permanganato destruir o composto PCE e os seus subprodutos de degradação natural (tricloroeteno, dicloroeteno e cloreto de vinila) pode ser postulada conforme a seguinte reação química.

O termo $aC_2Cl_nH_{4-n}$ representa os etenos clorados, incluindo o composto percloroetileno e os seus diversos produtos de degradação natural tais como o tricloroeteno, dicloroeteno e cloreto de vinila.

O eletrófilo é uma espécie que possui afinidade por elétrons, tais como o permanganato de potássio, e se liga a espécies capazes de fornecer-lhe esses elétrons. O eletrófilo pode ser um cátion ou uma molécula com deficiência eletrônica (com orbital vazio para receber um par eletrônico). Quando um eletrófilo se combina com um reagente orgânico (substrato), tais como os etenos clorados, temos uma reação eletrofílica.

De acordo com Yan et al. (1999), o permanganato de potássio destrói a ligação química dupla presente nos etenos clorados na forma de uma adição eletrofílica.

Portanto, o permanganato de potássio é capaz de destruir não só o composto PCE mas também os demais etenos clorados, tricloroeteno, dicloroeteno e cloreto de vinila, ou seja o permanganato destrói os subprodutos formados a partir da degradação natural do produto mãe (PCE).

Os átomos de cloro são mais eletronegativos do que os átomos de hidrogênio e carbono. Portanto, os átomos de cloro presentes nas moléculas de PCE induzem a deficiência de elétrons da ligação dupla entre os etenos clorados. Com base no conceito de adição eletrofílica, um decréscimo na disponibilidade de

elétrons (ou indução da deficiência de elétrons) na ligação dupla entre os átomos de carbono deverá diminuir a taxa de reação eletrofílica.

Portanto, a oxidação química do PCE pelo permanganato de potássio deverá ser mais lenta do que a taxa de reação química entre o permanganato e os produtos de degradação natural do PCE. Ou seja, o permanganato de potássio deverá reagir mais facilmente com os produtos de degradação natural do PCE (tricloroeteno, dicloroeteno e cloreto de vinila) do que com o próprio PCE.

De fato, segundo Yan et al. (1999), a meia vida obtida dos etenos clorados em função do tratamento com uma solução de permanganato (1mM) foi de respectivamente 256,7 minutos para o PCE, 17,8 minutos para o TCE, 12,6 minutos para o cis 1,2 DCE, 0,4 minutos para o trans 1,2 DCE e 4,9 minutos para o 1,1 DCE, consistentemente como o conceito de adição eletrofílica onde o tempo de reação é diretamente proporcional ao número de átomos de cloro na estrutura molecular.

Vale ainda ressaltar que, segundo Yan et al. (1999), a oxidação dos etenos clorados começa de fato com o permanganato atacando a ligação dupla entre os átomos de carbono em processo semelhante à oxidação de etenos. Conforme visto anteriormente, isto é coerente com a figura 20 onde o primeiro passo da destruição química da molécula do PCE ao encontrar o permanganato de potássio ilustra a formação de um composto que não possui uma ligação dupla entre os átomos de carbono.

3.12 – Cálculo da demanda estequiométrica entre o PCE e o $KMnO_4$

Segundo Politi (1986), os cálculos estequiométricos são os cálculos que envolvem as quantidades de reagentes e produtos numa reação química. Para resolvermos problemas de cálculos estequiométricos, via de regra, temos que conhecer a equação representativa da reação química, ajustar os coeficientes e em seguida aplicar cálculos de proporções, lembrando que as proporções entre os coeficientes é uma proporção entre moléculas que por sua vez, esta proporção é a que existe entre moles das substâncias.

Deste modo, o cálculo da demanda estequiométrica de permanganato de potássio para reagir com o composto tetracloroeteno pode ser calculado com base nos coeficientes destes compostos apresentados na equação 18 e seus respectivos pesos moleculares.

Portanto, 4 moles de permanganato de potássio reagem com 3 moles de tetracloroeteno. Sabendo-se que as massas molares do permanganato de potássio e do tetracloroeteno são respectivamente 158,04 gramas/ mol (vide tabela 05) e 165,8 gramas/mol (vide tabela 01), pode-se afirmar que 632,16 gramas de permanganato de potássio reagem com 497,40 gramas de tetracloroeteno. Ou seja, a demanda estequiométrica do oxidante é de 1,27 (632,16/497,40) grama de permanganato de potássio para cada grama de tetracloroeteno.

Para a confirmação do cálculo realizado, vale observar que o cálculo da demanda estequiométrica entre estes dois reagentes também pode ser realizado com base no conceito de equivalente grama de modo a computar a transferência de elétrons entre estes dois compostos.

Segundo Politi (1986), calcula-se o equivalente grama de um oxidante numa reação de oxi-redução dividindo a massa molecular do agente oxidante pelo número total de elétrons recebidos pelo oxidante. Do mesmo modo, calcula-se o equivalente grama de um redutor numa reação de oxi-redução dividindo a massa molecular do agente redutor pelo número total de elétrons cedidos pelo redutor. Deste modo, o equivalente grama de um determinado composto pode-se calculado conforme a equação 20 a seguir.

$$E = MM / N \quad \text{(equação 20)}$$

Sendo:

E = equivalente grama (g);

MM = massa molecular do agente redutor ou oxidante (gramas/mol); e

N = número de elétrons transferidos por molécula ou fórmula (adimensional).

Portanto, conforme a tabela 06, sabendo-se que na equação de oxi-redução, cada molécula de permanganato de potássio recebe 3 elétrons (1 átomo de manganês na fórmula) e cada molécula de tetracloroeteno perde 4 elétrons (2 átomos de carbono na fórmula) e com base nas massas moleculares do permanganato de potássio e do tetracloroeteno, o equivalente grama do permanganato de potássio é 52,68 (158,04/3) gramas e o equivalente grama do tetracloroeteno é 41,45 (165,8/4) gramas.

Por fim, a demanda estequiométrica entre o permanganato de potássio para reagir com o tetracloroetano corresponde ao equivalente grama destes compostos na equação de óxido redução. Portanto, pode afirmar que 52,68 gramas de permanganato de potássio reagem com 41,45 gramas de tetracloroetano. Ou seja, 1,27 gramas de permanganato de potássio reagem com cada grama de tetracloroetano, valor este igual à demanda estequiométrica calculada anteriormente com base nos coeficientes da reação química entre estes dois compostos.

3.13 – Comparação entre o comportamento do PCE e $KMnO_4$

Segundo Politi (1986), quanto maior é a diferença de eletronegatividade entre os átomos ligantes mais polarizada é a ligação. Quanto mais intensa é a polarização mais intenso é o caráter iônico da ligação, podendo-se dizer que o limite extremo da polarização é a ligação iônica.

Deste modo, considerando que a ligação dupla entre os átomos de carbono na molécula de PCE são ligações apolares e o fato de que o PCE é uma molécula apolar, pode-se concluir que o permanganato de potássio, devido ao fato de ser um composto iônico em função da ligação iônica entre o potássio e o oxigênio, deverá possuir um comportamento bem diferenciado do PCE.

De fato, o permanganato de potássio possui uma elevada solubilidade (64000 mg/L a 20 ° C, vide tabela 05) quando comparada a solubilidade do PCE (200 mg/L a 25 ° C, vide tabela 01). Deste modo, soluções com concentrações de até 6,4% de permanganato de potássio podem ser injetadas em subsuperfície para o tratamento de aquíferos impactados por PCE.

Diferentemente do PCE que forma uma fase imiscível líquida quando as concentrações na fase dissolvida atingem a saturação, as soluções de permanganato de potássio formam um precipitado sólido deste composto ao atingirem o limite de solubilidade.

Enquanto o composto tetracloroetano é encontrado na forma de um composto orgânico líquido a temperatura ambiente em função do seu baixo ponto de fusão (-22 ° Celsius, vide tabela 01), o permanganato é encontrado na forma de cristais sólidos em função do seu elevado ponto de fusão (240 ° Celsius, vide tabela 05).

Conforme a demanda estequiométrica calculada anteriormente, 1,27 mg de permanganato de potássio reagem com 1 mg de tetracloroeteno. Ou seja, concentrações de permanganato de potássio de 254 mg/L, mais do que 250 vezes inferiores ao seu limite de solubilidade, possuem massa de oxidante suficiente para reagir com plumas apresentando concentrações iguais ao limite de solubilidade do tetracloroeteno.

Enquanto o permanganato possui uma densidade de 2,70 kg/L (vide tabela 05), considerando que o limite de solubilidade do composto é de 64 g/L, pode-se concluir que a densidade específica de uma solução saturada (64 g/L) contendo permanganato de potássio é de 1064 (1000+64) gramas /litro, muito próxima portanto a densidade da água de 1000 gramas/litro e bem inferior a densidade do PCE de 1600 g/L (vide tabela 01).

Ou seja, diferentemente do possível comportamento de um DNAPL de PCE, soluções injetadas de permanganato de potássio não tendem a afundar em subsuperfície por possuírem praticamente o mesmo peso específico da água subterrânea.

Deste modo, para se promover o tratamento de aquíferos impactados em elevadas profundidades por PCE, a solução de oxidante deverá ser injetada nas mesmas profundidades onde se encontra presente a contaminação de modo a se promover o contato entre o agente oxidante (permanganato) e o agente redutor (PCE).

A pressão de vapor do permanganato de potássio é de apenas $2,32 \times 10^{-20}$ mmHg, muito inferior portanto a pressão de vapor do PCE de 18,9 mmHg. Ou seja, diferentemente do PCE que é um composto orgânico volátil, praticamente não existe a geração de gases contendo o composto permanganato de potássio a temperatura ambiente.

Enquanto o valor do Log de Kow do composto PCE é 2,6 (vide tabela 01), o valor do Log de Kow do permanganato de potássio é - 1,73 (vide tabela 05). Deste modo, realizando-se os cálculos pertinentes, o Kow do composto PCE é 398 e o Kow do permanganato de potássio é 0,0186.

Portanto, enquanto a concentração obtida do composto PCE no octanol é quase 400 vezes superior a concentração do PCE na água, a concentração do

permanganato de potássio na água é quase 54 ($1/0,0186$) vezes superior a concentração do permanganato no octanol.

Considerando que o valor do Log de Kow do permanganato é de 0,0186 e o limite de solubilidade do permanganato é de 64000 mg/L, substituindo estes valores na equação 01, o valor máximo da concentração de permanganato dissolvida no octanol seria de 1190 ($64000 \times 0,0186$) mg/L. Ou seja, o permanganato de potássio apresenta a capacidade de se dissolver em líquidos imiscíveis em água tais como o octanol.

Portanto, tendo-se em vista as semelhanças químicas entre as moléculas de PCE (apolar) e octanol (baixa polaridade) e ressaltando que o PCE é altamente solúvel em octanol (Kow igual a 398), isto sugere que pode se dissolver cristais de permanganato em uma fase imiscível de PCE. Portanto, o permanganato tem o potencial de atacar o PCE tanto na fase dissolvida como na forma de um NAPL.

De fato, segundo Seol e Schwartz (2000), o uso de permanganato de potássio para oxidar solventes clorados tem demonstrado eficiência no processo de tratamento de NAPLs na água subterrânea. O estudo realizado por Seol e Schwartz (2000) comprovou o aumento da taxa de decomposição de um NAPL de TCE através da adição de catalisadores de transferência de fase do permanganato para o interior da fase orgânica (NAPL).

Ao contrário do comportamento do tetracloroetano, o baixo valor de Kow do permanganato significa que este composto apresentará uma forte preferência hidrofílica de modo a permanecer nos poros de um aquífero preenchidos por água ao invés de ser sorvido pelo material sólido contendo carbono orgânico no solo.

Segundo Cleary (1991), apesar da relação a seguir ter sido elaborada estritamente para hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) nucleares, a agência ambiental americana (USEPA) a tem utilizado frequentemente para avaliar a tendência de outras classes de compostos químicos ficarem adsorvidos ao carbono orgânico através da correlação existente com o Kow.

$$K_{oc} = 0,63 \cdot K_{ow} \quad (\text{equação 21})$$

Sendo:

Kow = coeficiente de partição água-octanol (adimensional);

Koc = coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (mL/g).

Substituindo o valor de K_{ow} igual a 0,0186 e efetuando-se os cálculos obtemos uma estimativa inicial para o K_{oc} do composto permanganato de potássio igual a 0,0117, muito inferior portanto ao K_{oc} do PCE de 230, calculado anteriormente através da equação 02.

A título de exemplo, conforme equações 03 e 04 e os valores de K_{oc} calculados, caso tenhamos a mesma fração de carbono orgânico no solo e as mesmas concentrações na água subterrânea, as concentrações de PCE adsorvidas no solo tendem a ser quase 2000 ($230/0,117$) vezes superior as concentrações de permanganato adsorvidas no solo. Portanto a tendência do PCE ficar adsorvido no solo é bem superior a tendência do permanganato ficar adsorvido no solo.

Ou seja, enquanto a velocidade da pluma de PCE poderá ser retardada em subsuperfície em função das interações de adsorção deste composto com o carbono orgânico no solo a pluma de permanganato de potássio praticamente não deve sofrer retardação em função das interações de adsorção com o carbono orgânico.

No entanto, vale ressaltar que devido ao permanganato de potássio ser capaz de oxidar o carbono orgânico e outros elementos no solo, a pluma de permanganato poderá ser retardada em subsuperfície em função da demanda natural de oxidante do solo.

Conforme visto nesta seção, o comportamento do permanganato de potássio é muito diferenciado do comportamento do PCE, possivelmente devido ao fato de que a ligação iônica encontrada no permanganato de potássio e a ligação apolar encontrada na molécula de PCE possuem propriedades químicas muito diferenciadas.

3.14 – Demanda de oxidante do solo utilizando $KMnO_4$

Primeiramente, vale ressaltar que o composto permanganato é um oxidante não seletivo. Deste modo, a injeção de permanganato de potássio para remediação de aquíferos deverá oxidar outros elementos químicos passíveis de sofrerem oxidação química e presentes em subsuperfície tais como a matéria orgânica. Ou seja, o permanganato de potássio acaba reagindo com as diversas formas de carbono existentes em subsuperfície, oxidando tanto o carbono orgânico existente na molécula de PCE como o carbono orgânico existente no solo.

Segundo Honning et al. (2007), a relação teórica entre o carbono orgânico e o permanganato pode ser descrita conforme representado a seguir.

A relação teórica é sugerida tendo-se em conta que a molécula $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ apresenta o carbono em estado de valência zero e pode ser utilizada como um modelo do carbono orgânico presente em subsuperfície.

Deste modo, efetuando-se os cálculos estequiométricos pertinentes, são necessários 13,2 gramas de permanganato para cada grama de carbono orgânico existente no solo. De fato, um valor similar foi reportado por Brown e Robinson (2004), com uma taxa de 11 gramas de permanganato para cada grama de carbono orgânico utilizando o ácido húmico como base para o cálculo teórico.

Tendo-se em mente a dissociação iônica em solução aquosa entre o potássio e o permanganato, para gerar uma grama de permanganato (118,9 gramas/mol) em solução são necessários 1,33 gramas de permanganato de potássio (158,04 gramas/mol). Ou seja, com base na demanda estequiométrica em peso de 13,2 gramas de MnO_4^- por grama de carbono orgânico, são necessários 17,5 gramas de permanganato de potássio para cada grama de carbono orgânico existente no solo.

Portanto, pode-se concluir que o teor de matéria orgânica no solo é um fator muito significativo no cálculo da demanda de oxidante, pois a demanda estequiométrica para oxidar o carbono orgânico (17,5 g) é aproximadamente 14 (17,5/1,27) vezes superior a demanda para oxidar o PCE (1,27 g) existente em subsuperfície.

Segundo Otten et al. (1997), o conteúdo de carbono orgânico no solo pode variar conforme a tabela a seguir.

Tabela 07 – Teores de concentração de carbono orgânico no solo

Conteúdo de Carbono Orgânico	Dados/Valores
Baixo	0 - 1%
Moderado	1 - 5%
Alto	> 5%

Portanto, a título de exemplo, considerando uma formação com teor de carbono orgânico no solo equivalente a 0,1%, são necessários aproximadamente 17 gramas de permanganato de potássio para cada kilograma de solo a ser tratado.

Considerando que em função do seu baixo valor de intervenção (40 ug/L), pequenas quantidades de PCE podem impactar grandes volumes de aquíferos, fica evidente que o cálculo da demanda do natural de oxidante (NOD) do solo tende a ser mais representativo na dosagem do oxidante a ser injetado em subsuperfície do que a demanda existente entre o oxidante e a contaminação presente.

Deste modo, pode-se concluir que para o cálculo da dosagem de permanganato a ser injetado em subsuperfície para remediação do PCE em aquíferos, além da demanda estequiométrica do permanganato de potássio para a reação química com o PCE, deverá ser considerada a demanda natural de oxidante (NOD: *natural oxidant demand*) do solo presente na geologia local do aquífero a ser remediado através do processo de oxidação química *in situ* (ISCO).

No entanto, o NOD para o tratamento do aquífero através do processo de ISCO utilizando o permanganato de potássio não depende apenas da quantidade de carbono orgânico existente no solo. De fato, o permanganato de potássio é altamente oxidante e deverá oxidar uma variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas, tais como minerais reduzidos do solo de alteração.

Segundo CRC (1990), em meio ácido as reações do oxidante encontram-se apresentadas a seguir.

Segundo CRC 1990, em meio alcalino a reação do oxidante encontra-se apresentada a seguir.

Portanto, pode-se afirmar que as soluções de permanganato em meio ácido possuem um maior potencial de redução do que em meio alcalino. Segundo CRC (1990), as taxas de reação para a oxidação dos constituintes encontrados em águas naturais são relativamente rápidas e dependem da temperatura, pH e dosagem.

Segundo Politi (1986), o potencial padrão de oxidação do alumínio encontra-se expresso a seguir.

Segundo Russell (1981), a espontaneidade de uma reação de oxidação-redução (redox) pode ser avaliada com base no potencial de redução do agente oxidante somado ao potencial de oxidação do agente redutor. Caso a soma destas potências seja positiva, então a reação deverá ocorrer espontaneamente.

Portanto, pode-se concluir que a soma do potencial de redução do permanganato em meio ácido ($\text{E}^\circ \text{ redução} = +1,51 \text{ V}$) ou alcalino ($\text{E}^\circ \text{ redução} = +0,60 \text{ V}$) com o potencial de oxidação do alumínio ($\text{E}^\circ \text{ oxidação} = + 1,67 \text{ V}$) será sempre positiva e deste modo o permanganato deverá oxidar espontaneamente o alumínio em meio ácido ou alcalino.

Segundo Russell (1981), o potencial de oxidação do ferro bivalente encontra-se expresso a seguir.

Portanto, pode-se concluir que soma do potencial de redução do permanganato em meio ácido ($\text{E}^\circ \text{ redução} = +1,51 \text{ V}$) com o potencial de oxidação do ferro bivalente ($\text{E}^\circ \text{ oxidação} = - 0,77 \text{ V}$) é positiva e possui o valor de 0,74 V, razão pela qual pode-se concluir que o permanganato poderá oxidar o ferro bivalente em meio ácido.

De fato, segundo a AWWA (1991), a reação clássica envolvendo o permanganato de potássio para oxidar o ferro bivalente encontra-se apresentada a seguir.

No entanto, a soma do potencial de redução do permanganato em meio alcalino ($\text{E}^\circ \text{ redução} = +0,60 \text{ V}$) com o potencial de oxidação do ferro bivalente ($\text{E}^\circ \text{ oxidação} = - 0,77 \text{ V}$) é negativa e possui o valor de -0,17 V, razão pela qual pode-se concluir que o permanganato não poderá oxidar espontaneamente o ferro bivalente em meio alcalino.

Portanto, pode-se afirmar que as soluções de permanganato em meio ácido são mais reativas e devem oxidar um maior número de elementos, razão pela qual o NOD em meio ácido deverá ser superior ao NOD em meio alcalino.

Além disso, pode-se afirmar que em meio ácido, todos os elementos que possuírem um potencial de oxidação maiores do que -1,51 V podem ser oxidados espontaneamente pelo permanganato e que em meio alcalino todos os elementos que possuírem um potencial de oxidação maiores do que - 0,60 V podem ser oxidados espontaneamente pelo permanganato.

3.15 – Avaliação dos produtos da ISCO do PCE utilizando KMnO_4

O processo de oxidação química *in situ* do composto orgânico PCE através da reação direta com o permanganato de potássio promove a mineralização do PCE, gerando subprodutos neutros e de baixo grau de toxicidade em subsuperfície.

Conforme apresentado na anteriormente na equação 18, a oxidação química do tetracloreto de carbono utilizando o permanganato de potássio (KMnO_4) pode gerar os seguintes compostos químicos:

- Dióxido de Carbono (CO_2)
- Cátion Potássio (K^+)
- Cátion Hidrogênio (H^+)
- Ânion Cloreto (Cl^-)
- Dióxido de Manganês (MnO_2)

As principais características dos subprodutos da oxidação química do PCE encontram-se apresentada a seguir.

3.15.1 - Dióxido de carbono (CO_2)

Estruturalmente o dióxido de carbono é constituído por moléculas de geometria linear e de caráter apolar. As atrações intermoleculares são muito fracas, tornando-o, nas condições ambientais, um gás. Daí o seu nome comercial gás carbônico. O dióxido de carbono é essencial à vida no planeta, visto que é um dos compostos essenciais para a realização da fotossíntese, processo pelo qual os organismos fotossintetizantes transformam a energia solar em energia química.

Por fim, a energia química gerada a partir da fotossíntese é transferida para os seres vivos que se alimentam de plantas e vegetais. Este processo é uma das fases do ciclo do carbono e é vital para a manutenção da vida no planeta. A solubilidade em água do gás carbônico é de 0,145 g/100 mL. Vale ressaltar que não existem valores de toxicidade estabelecidos pela CETESB (2001) quanto a presença de gás carbônico dissolvido na água subterrânea.

3.15.2 - *Cátion potássio (K^+)*

O potássio é um elemento químico pertencente à família dos alcalinos cujos elementos possuem apenas 1 elétron na camada mais externa (camada de valência). O potássio é um metal alcalino presente naturalmente em muitos minerais tais como o feldspato de potássio ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$).

O íon potássio (K^+) possui uma energia de hidratação muito elevada razão pela qual os compostos contendo o elemento potássio são solúveis em água, tais como o permanganato de potássio. Vale ressaltar que não existem valores de toxicidade estabelecidos pela Portaria 518/04 do Ministério da Saúde quanto a presença do íon potássio (K^+) dissolvido na água subterrânea, razão pela qual pode-se afirmar que a geração de K^+ a partir da oxidação química do PCE não compromete a qualidade da água subterrânea para consumo.

Além disso, não existem valores de referência para a concentração de K^+ na água subterrânea segundo os valores orientadores da CETESB (2001).

3.15.3 - *Cátion hidrogênio (H^+)*

Segundo Politi (1986), verifica-se experimentalmente que a água pura sempre se encontra ionizada apresentando íons H^+ e OH^- em pequena quantidade. Na água pura, a concentração de H^+ equivale a 10^{-7} gramas de íons de H^+ / litro de água.

O pH de uma solução pode ser calculado conforme a equação a seguir.

$$pH = -\log [H^+] \quad (\text{equação 29})$$

Deste modo, pode-se concluir que a geração de íons H^+ em solução a partir da oxidação química do PCE deverá diminuir o pH da água subterrânea,

tornando a mais ácida. A Portaria 518/04 do Ministério da Saúde recomenda que o pH da água distribuída deve ser de no mínimo 6,0 e no máximo 9,5. Portanto, a geração de H^+ a partir da oxidação química do PCE pode comprometer a qualidade da água subterrânea para consumo caso ocorra um aumento elevado da acidez da água subterrânea em função da destruição do PCE.

No entanto, vale ressaltar que não existem valores de referência para a concentração de H^+ na água subterrânea segundo os valores orientadores da CETESB (2001).

3.15.4 - Ânion cloreto (Cl^-)

Em química inorgânica, o cloreto é uma espécie iônica formada por um átomo de cloro carregado negativamente com estado de oxidação -1. O cloreto de sódio, popularmente conhecido como sal ou sal de cozinha, é uma substância largamente utilizada formada por um átomo de cloro e um átomo de sódio. A fórmula química do sal é NaCl, sendo que a dissociação do NaCl deverá gerar os íons Na^+ e Cl^- , o que permite afirmar que o cloreto pode ser naturalmente encontrado em águas salgadas.

A Portaria 518/04 do Ministério da Saúde recomenda que a água distribuída deverá possuir uma concentração máxima de cloreto de 250 mg/L. Deste modo, pode-se afirmar que a geração de Cl^- a partir da Oxidação Química do PCE poderia comprometer a qualidade da água subterrânea para consumo.

No entanto, vale ressaltar que não existem valores de referência para a concentração de Cl^- na água subterrânea segundo os valores orientadores da CETESB (2001).

3.15.5 - Dióxido de manganês (MnO_2)

O dióxido de manganês é um composto químico (fórmula química MnO_2), conhecido e disponível na natureza como o mineral pirolusita e é o óxido mais importante do manganês. Conforme apresentado na tabela 06, o Nox do manganês no MnO_2 é +4, razão pela qual o MnO_2 é conhecido como dióxido de manganês IV.

O MnO_2 é utilizado na produção de permanganatos (MnO_4^-) especialmente o permanganato de potássio ($KMnO_4$) através do incremento no número de oxidação do manganês durante o processo produtivo de +4 (MnO_2) para

+7 no permanganato de potássio (KMnO_4), conforme os Noxs apresentados na tabela 06.

O dióxido de mangânes é um precipitado insolúvel em água razão pela qual pode se afirmar que a presença de MnO_2 a partir da oxidação química do PCE não compromete a qualidade da água subterrânea.

Segundo Huang et al. (2001), a reação entre o permanganato e o PCE depende do pH da solução, conforme as equações a seguir.

- pH > 3,5 e pH < 12

- pH < 3,5

Portanto, levando-se em consideração que a geração de Mn^{2+} só é possível em soluções muito ácidas (pH inferior a 3,5) pode se afirmar que normalmente a aplicação de permanganato de potássio para destruição de PCE deverá gerar predominantemente o MnO_2 , que por ser um precipitado insolúvel não compromete a qualidade da água subterrânea. No entanto, em pH inferiores a 3,5 a oxidação química *in situ* do PCE utilizando permanganato pode gerar o íon Mn^{2+} .

Segundo Ishimine (2002), O Mn^{2+} pode passar facilmente para o estado oxidado MnO_2 quando exposto ao ar atmosférico. O mangânes (Mn) é um metal pesado (densidade variando de 7,2 a 7,4 gramas / cm^3) de coloração cinzenta e muito abundante na crosta terrestre. Pertence ao grupo VIIB na classificação da tabela periódica e possui número atômico 25. Em humanos, o manganês é absorvido no intestino delgado, acabando a maior parte no fígado, de onde se dirige para as diferentes partes do organismo. Sua carência nos humanos pode causar: perda de peso, fragilidade óssea, dermatite, degeneração do ovário ou testículos e náuseas enquanto o excesso pode causar anorexia, alucinações, dificuldade de memorização, insônia e dores musculares.

A Portaria 518/04 do Ministério da Saúde recomenda que a água distribuída deverá possuir uma concentração máxima de manganês de 100 $\mu\text{g/L}$ enquanto a CETESB preconiza um valor de intervenção de 400 $\mu\text{g/L}$ para este

composto na água subterrânea, razão pela qual pode-se afirmar que a geração de manganês a partir da destruição do PCE apresenta fatores de preocupação ambiental.

Segundo Huang et al. (2001), havendo excesso de permanganato presente em solução, o permanganato pode oxidar o manganês conforme a seguinte equação:

Portanto, havendo permanganato presente, o Mn^{2+} deve ser oxidado para $\text{MnO}_2(\text{s})$. Conforme citado anteriormente, o $\text{MnO}_2(\text{s})$ é um precipitado insolúvel que não compromete a qualidade da água subterrânea.

3.16 – Cinética química da oxidação do PCE utilizando KMnO_4

Em cinética química, a velocidade relaciona variações das molaridades com variações de tempo. Segundo Politi (1986), pode-se definir a velocidade média de consumo dos reagentes e a velocidade média de formação dos produtos conforme a equação a seguir.

$$V_m = - \Delta [A] / \Delta t \quad (\text{equação 32})$$

Sendo:

V_m = velocidade média ($\text{M} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$);

$\Delta[A]$ = variação da concentração de um determinado elemento (M/L); e

Δt = variação do tempo (s).

Segundo Russell (1981), em uma reação de primeira ordem a velocidade da reação pode ser expressa da seguinte forma.

$$V_m = - k.[A] \quad (\text{equação 33})$$

Sendo:

V_m = velocidade média ($\text{M} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$);

k = constante de primeira ordem (s^{-1}); e

$[A]$ = variação da concentração de um determinado elemento (M/L).

Segundo Russell (1981), a meia vida de uma reação de primeira ordem pode ser determinada conforme ilustrado a seguir.

$$T_{1/2} = 0,693 / k \quad (\text{equação 34})$$

Sendo:

$T_{1/2}$ = meia vida da reação (s);

k = constante de primeira ordem (s^{-1}).

Segundo Huang et al.(2001), a reação química entre o permanganato de potássio e o PCE é de primeira ordem com relação ao PCE, depende da temperatura, depende da concentração de permanganato e não depende do pH da solução. Segundo Huang et al.(2001), os valores da constante de primeira ordem do PCE para diferentes temperaturas e para uma mesma concentração de permanganato encontram-se expressos a seguir.

Tabela 08 – Meia vida do PCE variando a temperatura e fixando a concentração de permanganato.

Concentração de $KMnO_4$ ($\times 10^{-3}M$)	Temperatura ($^{\circ}C$)	k ($\times 10^{-4}/s$)	Meia Vida do PCE (min)
1,6	10	0,33	350,00
1,6	15	0,48	240,63
1,6	20	0,57	202,63
1,6	25	0,80	144,38

Portanto, pode-se concluir que quanto maior a temperatura maior a velocidade da reação de destruição do PCE. Analogamente, segundo Huang et al. (2001), o valor da constante de primeira ordem do PCE para diferentes concentrações de permanganato e uma mesma temperatura encontram-se expressos a seguir.

Tabela 09 – Meia vida do PCE fixando a temperatura e variando a concentração de permanganato.

Concentração de KMnO_4 ($\times 10^{-3}$ M)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	k ($\times 10^{-4}/\text{s}$)	Meia vida do PCE (min)
1,6	20	0,57	202,63
3,2	20	1,03	112,14
4,7	20	1,50	77,00
6,3	20	2,32	49,78

Portanto, pode-se concluir que quanto maior a concentração de permanganato maior a velocidade da reação de destruição do PCE. A título de exemplo, a uma temperatura ambiente de 20 $^{\circ}\text{C}$ e uma concentração de $1,6 \times 10^{-3}$ molar, que equivale a uma concentração de 252 mg/L de permanganato de potássio, a meia vida do PCE será de 202 minutos, independentemente do pH.

Segundo Politi (1986) a massa final de um determinado elemento com relação a sua meia vida pode ser expressa conforme discriminado a seguir.

$$M_f = M_o / 2^n \quad (\text{equação 35})$$

Sendo:

M_f = massa final (g);

M_o = massa inicial (g); e

N = número de períodos de meia vida.

Deste modo, transcorridas 7 meia vidas, pode-se afirmar que mais do que 99% da massa original do elemento foi removida. Portanto, pode-se afirmar que em aproximadamente 24 horas (202 minutos $\times$ 7) mais do que 99% da massa de PCE foi destruída em uma solução de 0,25 g/L de permanganato a 20 $^{\circ}\text{C}$.

5 Metodologia

5.1 – Instalação de poços

Durante Janeiro de 2005, dois poços de monitoramento (MW-32 e MW-33) e quatro poços de injeção de permanganato de potássio (INJ 01 a 04) foram instalados para a realização de um teste piloto de oxidação química *in situ* (ISCO). A instalação dos poços de monitoramento foi orientada pela norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) conforme preconizado pela NBR 13895.

Os poços de injeção e monitoramento foram instalados estrategicamente em uma área a jusante da área fonte de contaminação de forma a promover uma barreira reativa de oxidantes para a remediação da pluma dissolvida de PCE e seus subprodutos de degradação natural que migravam a partir da área fonte.

Os poços foram instalados utilizando-se um “*Hollow Stem Auger*” (trado de haste oca). Amostragens contínuas de solo foram coletadas durante a instalação dos poços.

As atividades de perfuração foram conduzidas utilizando hastes de eixo helicoidal com um diâmetro de 8 ¼ “. Os poços de injeção foram construídos em tubo de PVC (*Poly Vinyl Chloride*) geomecânico de 2 polegadas com uma seção filtrante de pelo menos 4 metros localizada no fundo dos poços. O espaço anelar entre a sondagem e a seção filtrante foi preenchido com filtro de areia granulada do tipo pérola até uma altura aproximada de meio metro acima do topo da seção filtrante.

Acima disso, o espaço anelar foi preenchido com uma calda de cimento até a superfície. Uma laje protetora de concreto também foi instalada com tampa de visita, assim como uma caixa de contenção secundária para impedir que derramamentos de permanganato no topo dos poços pudessem apresentar uma migração involuntária.

Analogamente, os poços de monitoramento foram construídos em tubo de PVC geomecânico de 2 polegadas, com quatro metros de seção filtrante no fundo. O espaço anelar entre a sondagem e a seção filtrante foi preenchido com filtro de areia granulada do tipo pérola, até uma altura aproximada de um metro acima do topo da

seção filtrante. Acima disso, o espaço anelar foi preenchido com grãos e bentonita líquida até a superfície. Uma laje protetora de concreto também foi instalada com tampa de visita.

Após a instalação dos poços de injeção todos os níveis da água subterrânea foram medidos e foi realizado o desenvolvimento dos poços de modo a promover um volume de purga de no mínimo três vezes o volume da coluna de água existente no poço fazendo com que todo sedimento proveniente da construção do poço fosse retirado e a redução da turbidez na água subterrânea para amostragem fosse completada.

Os poços de injeção foram instalados de forma a possuir a sua seção filtrante totalmente penetrante no aquífero raso, ou seja, a seção filtrante se inicia na cota correspondente ao nível da superfície freática e se estende até atingir a cota do topo rochoso de modo a promover o tratamento de toda a extensão vertical do aquífero raso. O comprimento mínimo da seção filtrante adotado foi de 4 metros a partir da superfície do topo rochoso de modo a garantir uma espessura mínima de tratamento do aquífero raso de 4 metros.

Analogamente, os poços de monitoramento foram instalados de modo a possuir uma seção filtrante de no mínimo 4 metros de comprimento posicionada a partir do topo rochoso. A posição estratégica da seção filtrante dos poços de monitoramento e injeção foi adotada com base no comportamento do PCE em subsuperfície que, conforme discutido anteriormente, por ser mais denso que a água (DNAPL) e havendo quantidade suficiente, o mesmo tende a afundar em subsuperfície e apresentar as maiores concentrações em porções mais profundas do aquífero raso até atingir um substrato impermeável como o embasamento rochoso.

Após a instalação dos poços, um levantamento planialtimétrico foi executado para determinar a locação precisa dos poços instalados quanto às coordenadas Norte-Sul, Leste-Oeste e cota referenciada.

5.2 – Atividades de sondagem

Amostragens contínuas de solo foram coletadas durante a instalação dos poços de monitoramento e injeção de permanganato posicionados na área do teste piloto. As amostras de solo provenientes das atividades de sondagem foram obtidas através da cravação de amostradores bipartidos de 1 ½” de diâmetro que foram inseridos no interior do trado de haste oca para a coleta do solo nas profundidades especificadas.

O solo proveniente das perfurações foi examinado de modo a registrar as suas características litológicas, mineralógicas, organolépticas (cor, textura e odor), presença potencial de contaminantes e as respectivas profundidades de ocorrência.

5.3 – Testes de tratabilidade do solo com permanganato de potássio

Foram enviadas ao todo 3 amostras de solo para a realização de testes de tratabilidade com permanganato de potássio. As 3 amostras de solo foram obtidas a partir da mistura manual de porções equivalentes dos materiais geológicos representativos da zona saturada da área de estudo.

As amostras de solo foram coletadas para a realização de testes de tratabilidade com permanganato de potássio com o intuito de se determinar a demanda natural de oxidante (NOD: *natural oxidant demand*) do solo para o dimensionamento da dose de injeção de permanganato para a remediação da área de estudo.

Além da determinação do NOD, cada uma das 3 amostras de solo foi submetida a análises laboratoriais para determinação do teor de carbono orgânico (TOC: *total organic carbon*) e o teor de Ferro (Fe), tendo-se em vista que o NOD é geralmente dependente da quantidade de carbono orgânico no solo (vide equação 22) e da quantidade de ferro presente no solo (vide equação 28).

Para a determinação do NOD do solo, as 3 amostras de solo foram distribuídas em 7 frascos distintos, perfazendo um total de 21 frascos preenchidos com 50 gramas de solo em cada frasco. Posteriormente, em cada um dos frascos

foram injetados 75 mL de solução de permanganato de potássio em concentrações progressivas variando de 0 a 31610 mg/L através do uso de uma seringa plástica.

A massa de permanganato adicionada em cada um dos frascos e as respectivas concentrações das soluções injetadas encontram-se apresentadas a seguir.

Tabela 10 - Testes de tratabilidade do solo com KMnO_4

Número frasco	Massa de permanganato adicionada (mg)	Volume da solução de permanganato (mL)	Massa de solo no frasco (g)	Dose de permanganato (mg KMnO_4 / g solo)	Concentração (mg/L)
1	0,00	75	50	0,00	0
2	15,80	75	50	0,32	211
3	47,40	75	50	0,95	632
4	158,05	75	50	3,16	2107
5	474,15	75	50	9,50	6323
6	1580,50	75	50	31,61	21073
7	2370,75	75	50	47,42	31610

Após o período de 48 horas da adição de KMnO_4 a cor da solução remanescente nos frascos foi registrada. Conforme visto anteriormente, quanto menor a concentração de KMnO_4 em solução menor a intensidade da cor roxa.

Após o término das 48 horas de teste, pode-se concluir que os frascos com coloração roxa mais escura contém mais permanganato do que a demanda de oxidante do solo, razão pela qual ainda encontra-se permanganato disponível em solução. Analogamente, os frascos que perderam totalmente a coloração roxa continham menos permanganato do que a demanda de oxidante do solo razão pela qual não foi encontrado mais permanganato na solução.

A figura a seguir ilustra um teste de tratabilidade com permanganato após o período de 48 horas, onde pode-se observar claramente as soluções onde o permanganato foi totalmente consumido e as soluções que apresentam concentrações residuais de permanganato.

Figura 22 – Teste de tratabilidade do solo com permanganato

Deste modo, após 48 horas de teste, os frascos com menor intensidade de cor roxa são os frascos que estão mais próximos do valor da demanda natural de oxidante do solo. Portanto, para cada uma das 3 amostras de solo coletadas, os dois frascos com as menores concentrações residuais de KMnO_4 foram submetidos a análises laboratoriais para determinação da concentração de permanganato remanescente utilizando-se um colorímetro.

A massa de permanganato que oxidou os materiais presentes no solo pode ser obtida conforme a equação a seguir.

$$M \text{ KMnO}_4 = V \cdot (C_i - C_f) \quad (\text{equação 36})$$

Sendo:

$M \text{ KMnO}_4$ = Massa de permanganato consumida pelo solo (mg);

V = Volume de solução injetada no frasco (L);

C_i = Concentração inicial de permanganato no experimento (mg/L); e

C_f = Concentração final de permanganato no experimento (mg/L).

A demanda natural de oxidante (NOD) do solo nos dois frascos selecionados pode ser calculada conforme discriminado a seguir.

$$\text{NOD} = \frac{\text{M KMnO}_4}{\text{M solo}} \quad (\text{equação 37})$$

Sendo:

NOD = demanda natural de oxidante do solo (mg KMnO₄/g solo);

M KMnO₄ = massa de permanganato consumida pelo solo (mg); e

M solo = massa de solo adicionada no frasco (g).

5.4 – Testes de tratabilidade de água com permanganato de potássio

Um teste de tratabilidade de água com permanganato foi utilizado para determinar a capacidade do KMnO₄ oxidar o composto PCE e seus subprodutos de degradação natural presentes na água subterrânea da área de estudo.

Foi coletada apenas uma amostra de água da área de estudo para a realização do teste de tratabilidade. A amostra de água coletada foi armazenada em um frasco de vidro sem bolhas de ar de modo a se evitar a perda dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) presentes na água subterrânea.

A amostra de água subterrânea da área de estudo foi enviada para análise laboratorial de modo a se determinar as concentrações iniciais dos compostos de interesse ambiental, o PCE e seus subprodutos de degradação natural (tricloroeteno, dicloroeteno e cloreto de vinila).

Determinada a concentração inicial dos compostos de interesse, a amostra de água subterrânea foi tratada através da adição de permanganato até a obtenção de uma solução de 5% de permanganato de potássio em peso (50g/L) de modo a promover o monitoramento das concentrações dos compostos de interesse após o contato com uma solução concentrada de permanganato de potássio.

Após o período de sete dias, a amostra da água foi novamente enviada para análise laboratorial para avaliação das concentrações finais de PCE e seus subprodutos de degradação natural (tricloroeteno, dicloroeteno e cloreto de vinila) de modo a se determinar a capacidade da solução de permanganato em destruir os compostos contaminantes originalmente presentes na água subterrânea da área de estudo.

5.5 – Ensaio de condutividade hidráulica

Foram realizados ao todo quatro ensaios para a determinação da condutividade hidráulica da área de estudo. Os testes hidráulicos (*bail tests*) foram realizados em 4 poços de monitoramento, sendo que um poço (MW-14) está localizado no interior da área do teste piloto e 3 poços estão localizados no entorno da área do teste piloto (MW-10, MW-15 e MW-16).

Segundo Hvorslev (1951), a condutividade hidráulica da formação geológica onde se encontra instalada a seção filtrante de um poço pode ser obtida conforme discriminado a seguir.

$$K = \frac{r^2 \cdot \ln(Le / R)}{2 \cdot Le \cdot t_{37}} \quad (\text{equação 38})$$

Sendo:

K = condutividade hidráulica (cm/s);

r = raio da tubulação do poço (cm);

R = raio da seção filtrante do poço (cm);

Le = comprimento da seção filtrante (cm); e

t_{37} = tempo para que o nível d'água desça/suba 37% da mudança inicial (s)

Antes de se iniciar cada teste, o nível freático no poço de monitoramento foi anotado. A água do poço foi purgada utilizando-se *bailers* de polietileno até criar o rebaixamento máximo. Uma vez que este rebaixamento foi atingido, a purga foi interrompida e a recuperação do nível d'água no interior do poço foi medida ao longo do tempo. O teste de condutividade hidráulica foi paralisado quando pelo menos 70% da coluna d'água original foi recuperada.

Os dados obtidos durante o teste, posição do nível freático em função do tempo, foram utilizados para calcular a condutividade hidráulica local. A metodologia utilizada para estes cálculos foi o Método de Hvorslev (1951). Os dados da taxa de rebaixamento H/H_0 , sendo H o rebaixamento em função do tempo e H_0 o rebaixamento inicial, foram plotados em um gráfico semi-logaritmico para se determinar em quanto tempo 37% da coluna de água foi recuperada.

Os cálculos para determinação da condutividade hidráulica foram realizados utilizando-se o programa *Aquifer Test da Waterloo Hydrogeologic*, conforme a equação 38.

5.6 – Cálculo do gradiente hidráulico e da velocidade da água subterrânea

As cargas hidráulicas dos poços da área de estudo foram calculadas como sendo as cotas topográficas dos topos dos poços instalados subtraídas pela profundidade do nível d'água com relação aos topos dos poços instalados. As cotas topográficas foram obtidas através do levantamento planialtimétrico dos poços instalados na área de estudo.

As cargas hidráulicas obtidas foram utilizadas para obtenção do mapa potenciométrico da área de estudo. Segundo Fetter (1994), o gradiente hidráulico de um aquífero pode ser obtido conforme discriminado na equação a seguir.

$$I = \Delta H / \Delta L \quad \text{(equação 39)}$$

Sendo:

I = gradiente hidráulico (m/m);

ΔH = diferença de carga Hidráulica (m); e

ΔL = distância percorrida pela água subterrânea (m).

A distância percorrida corresponde ao trajeto realizado pelas linhas de fluxo da água subterrânea. As trajetórias das linhas de fluxo da água subterrânea formam ângulos perpendiculares com as linhas de mesmo potencial hidráulico (equipotenciais) existentes no mapa potenciométrico. Por fim, a velocidade da água subterrânea foi calculada com base na equação 13, descrita anteriormente.

5.7 – Amostragem de linha de base de água subterrânea

Anteriormente as atividade de injeção de permanganato, foi realizada a 1ª campanha de amostragem de água subterrânea para PCE e seus subprodutos de degradação natural (tricloroeteno, dicloroeteno e cloreto de vinila) e para os metais poluentes prioritários (PPM: *primary pollutant metals*) de modo a caracterizar as

condições do aquífero raso anteriormente as atividades do teste piloto de remediação.

A amostragem de água subterrânea realizada anteriormente as atividades de remediação com injeção de permanganato foi denominada amostragem de linha de base, conforme discriminado a seguir.

- 1ª Campanha: amostragem de linha de base realizada em Janeiro de 2005.

Os poços de monitoramento do aquífero raso foram purgados um dia antes das atividades de amostragem, retirando-se no mínimo três vezes o volume de água presente nos poços de monitoramento superficiais.

Todas as atividades de purga foram realizadas por descarregamento de fundo, utilizando-se *bailers* descartáveis de polietileno com diâmetro igual a 1 ¼ “ e com válvulas de base. Uma corda de nylon foi utilizada para subir e baixar o *bailer*. As amostras coletadas foram armazenadas, preservadas e conservadas a 4° Celsius e encaminhadas para análises laboratoriais.

5.8 – Cálculo da dose de injeção de permanganato

A dose de injeção foi calculada com base no NOD e na demanda estequiométrica entre o permanganato e a concentração dos compostos contaminantes presentes na área de estudo, conforme os resultados obtidos na campanha de amostragem de linha de base em Janeiro de 2005.

A demanda estequiométrica entre o permanganato de potássio e os contaminantes presentes na área de estudo pode ser calculada com base no conceito do equivalente grama, conforme discriminado anteriormente.

Com base nas semelhanças entre o processo de destruição do PCE e seus subprodutos de degradação natural pelo permanganato de potássio (vide equação 19), o equivalente grama dos compostos contaminantes da área de estudo e a respectiva demanda estequiométrica de permanganato de potássio para a neutralização destes contaminantes encontram-se discriminados a seguir.

Tabela 11 - Equivalente grama e demanda estequiométrica de permanganato de potássio (g)

Composto	Massa Molar (g/mol)	Número de Elétrons Transferidos	Equivalente Grama (g)	Demanda Estequiométrica (g de KMnO ₄ / g de contaminante)
PCE	165,8	4	41,45	1,27
TCE	131,5	6	21,91	2,40
1,1 DCE	97	8	12,12	4,34
cis 1,2 DCE	97	8	12,12	4,34
trans 1,2 DCE	97	8	12,12	4,34
cloreto de vinila	62,5	10	6,25	8,42
KMnO ₄	158,04	3	52,68	-

Além disso, para o cálculo da dose de injeção de permanganato foram considerados os resultados obtidos nos testes de NOD, as propriedades hidrogeológicas do aquífero e as dimensões da área alvo de remediação.

5.9 – Injeção de permanganato de potássio em subsuperfície

Entre Fevereiro e Março de 2005, um total de 1950kg de permanganato foram injetados nos quatro poços de injeção existentes na área do teste piloto (INJ-01 ao INJ-04). Cada um dos quatro poços de injeção recebeu uma dose de 487,50 kg de permanganato de potássio.

A concentração do permanganato injetado foi de 6% (60 g/L) em uma mistura com água potável. Deste modo, 1950 kg de permanganato de potássio foram diluídos em 32500 litros de água potável de modo a formar uma solução de concentração de 60000 mg/L de permanganato de potássio. Cada um dos quatro poços de injeção recebeu uma dose de 8125 litros de permanganato de potássio a uma concentração de 6% (60000 ppm). O controle da dose injetada em cada um dos poços foi realizado por intermédio de hidrômetros e registros instalados no topo dos poços de injeção.

O permanganato de potássio utilizado foi o RemoxTM (*Remediation Oxidant*), proveniente da *Carus Corporation*. As concentrações máximas de impurezas na forma de metais presente no permanganato de potássio (RemoxTM), encontram-se apresentada a seguir.

Tabela 12 - Máximas concentrações de metais no permanganato de potássio (mg/kg)

Elemento	Remox TM Concentrações Limite (mg/kg)
Alumínio (Al)	80,0
Antimônio (Sb)	1,0
Arsênio (Ar)	4,0
Bário (Ba)	15,0
Berílio (Be)	0,5
Cádmio (Cd)	0,1
Cromo (Cr)	7,5
Cobre (Cu)	2,0
Ferro (Fe)	15,0
Chumbo (Pb)	1,0
Mercúrio (Hg)	0,1
Níquel (Ni)	0,3
Selênio (Se)	1,0
Prata (Ag)	0,3
Sódio (Na)	500,0
Tálio (Tl)	5,0
Zinco (Zn)	6,0

De modo a comprovar a qualidade do material injetado em subsuperfície, foi realizada a coleta de uma amostra do permanganato em Janeiro de 2005 para a determinação do teor de metais.

A estratégia de injeção adotada consistiu em injetar uma solução concentrada de permanganato de potássio (6%) seguida da injeção de água potável para promover a distribuição do permanganato em subsuperfície. Após a injeção de permanganato de potássio, foram injetados 5 m³ de água potável nos 4 poços de injeção do teste piloto. Além disso, visando aperfeiçoar a distribuição do permanganato em subsuperfície, foram injetados mais 20 m³ de água potável no poço de injeção INJ-01 e 20 m³ no poço de injeção INJ-02.

Deste modo, pode-se afirmar que ao todo, após a injeção de 2950 kg de permanganato a uma concentração de 6% foram injetados mais 60 m³ de água potável para otimização da distribuição do oxidante em subsuperfície.

5.10 – Monitoramento da distribuição de permanganato

Durante e após o período de injeção de oxidante em subsuperfície foi realizado periodicamente o monitoramento das concentrações de permanganato nos poços existentes na área do teste piloto de modo a determinar a migração do permanganato promovida pela injeção e pelo transporte advectivo da água subterrânea.

Foram conduzidas ao todo 15 campanhas de amostragem de água subterrânea visando identificar a distribuição da solução de permanganato injetado, sendo 3 campanhas ao longo do período de injeção da solução e as 12 campanhas restantes ao longo dos 185 dias que sucederam a aplicação da solução.

A concentração de permanganato na água subterrânea foi determinada nos seguintes poços instalados no aquífero raso: INJ-01, INJ-02, INJ-03, INJ-04, MW-03, MW-04, MW-09, MW-32, MW-33 e MW-14.

As amostras de água foram coletadas em frascos específicos, devidamente identificadas, armazenadas em recipientes térmicos com gelo, e enviadas para análises laboratoriais. Todas as atividades de amostragem para permanganato foram realizadas utilizando-se *bailers* descartáveis de polietileno de diâmetro 1 ¼” e uma corda de nylon foi utilizada para subir e baixar o *bailer*.

As amostras coletadas passaram por um filtro de 0,45 µm para remover a turbidez e o material em suspensão que podem interferir nos resultados laboratoriais provenientes das análises colorimétricas para determinação da concentração de permanganato. Após a filtração, as amostras coletadas foram armazenadas em frascos de 40 mL.

As análises laboratoriais foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro (colorímetro) modelo Hach DR/800, conforme ilustrado a seguir, devidamente calibrado para determinação das concentrações de permanganato em solução.

Figura 23 – Ilustração do Colorímetro

O colorímetro é um aparato que permite a determinação da absorbância de uma solução em uma frequência de cor particular. A Absorbância é a capacidade intrínseca dos materiais em absorver radiações em uma frequência específica. Os colorímetros se baseam no princípio que a absorbância de uma substância é proporcional à sua concentração, por exemplo uma solução mais concentrada de permanganato dará uma maior leitura de absorbância.

Sensores internos medem a quantidade de luz que atravessa a solução, comparando com a quantidade de luz emitida pelo equipamento, o que permite a leitura direta da absorbância. Para a obtenção da curva de calibração do colorímetro, são preparadas uma série de soluções de concentrações de permanganato conhecidas, obtendo-se um gráfico de absorbância x concentração. A partir da curva de calibração, programa-se o colorímetro para converter uma determinada leitura de absorbância em uma concentração de permanganato em solução.

5.11 – Amostragem de água subterrânea após a injeção de $KMnO_4$

Após a injeção de permanganato, foram conduzidas ao todo 3 campanhas de amostragem de água subterrânea no aquífero raso para determinação do teor de metais poluentes prioritários (PPM: *Primary Pollutant Metals*), PCE e seus subprodutos de degradação conforme discriminado a seguir.

- 2ª Campanha – Abril de 2005: amostragem efetuada 1 mês após a injeção de permanganato;
- 3ª Campanha – Junho de 2005: amostragem efetuada 3 meses após a injeção de permanganato; e
- 4ª Campanha – Setembro de 2005: amostragem efetuada 6 meses após a injeção de permanganato.

O procedimento de amostragem adotado para as amostras de água subterrânea que não apresentavam concentrações visíveis de permanganato foram análogos aos procedimentos adotados durante a campanha de amostragem de linha de base.

Para as amostras apresentando concentrações visíveis de permanganato de potássio, foram adicionados cristais de tiosulfato de sódio até o desaparecimento da cor roxa presente em solução visando garantir a neutralização do permanganato anteriormente ao envio das amostras para análises laboratoriais.

Segundo Hood et al. 2000, a reação de neutralização entre o permanganato e o tiosulfato encontra-se discriminada a seguir.

A neutralização das amostras de água subterrânea coletadas foi promovida de modo a permitir a determinação da concentração de PCE e seus subprodutos de degradação no momento da coleta, tendo-se em vista que havendo permanganato em solução o abatimento das concentrações dos compostos amostrados poderia ocorrer no período compreendido entre a coleta e a análise laboratorial propriamente dita.

6 Resultados obtidos

6.1 – Perfis dos poços de monitoramento e injeção de permanganato

Os perfis construtivos dos dois poços de monitoramento e dos quatro poços de injeção instalados em Janeiro de 2005 encontram-se discriminados a seguir.

Tabela 13 - Perfis construtivos dos poços de monitoramento e injeção

Identificação do Poço	Propósito do poço	Extensão da Seção Filtrante (m)	Nível d'água 11/01/05 (m)	Coluna de água nos poços 11/01/05 (m)
MW-32	Monitoramento	13,3-17,3	16,21	1,09
MW-33	Monitoramento	13,2-17,2	11,07	6,13
INJ-01	Injeção	18,1-23,1	20,35	2,75
INJ-02	Injeção	15,5-20,5	18,23	2,27
INJ-03	Injeção	12,0-16,0	14,86	1,14
INJ-04	Injeção	12,1-16,1	14,10	2,00
Média				2,56

O perfil construtivo do poço de injeção INJ-01 encontra-se apresentado na figura 1 (Anexo I).

Os poços de injeção e monitoramento foram construídos de modo a se posicionar a base da seção filtrante na zona de contato com o topo rochoso. Conforme a tabela anterior, a superfície freática na área do teste piloto de injeção de permanganato varia de 11 a 20 metros de profundidade e que a superfície do embasamento rochoso na área do teste piloto de injeção de permanganato varia de 16 a 23 metros de profundidade.

6.2 – Perfil geológico conceitual da área de estudo

O perfil geológico conceitual da área do teste piloto foi elaborado com base nas descrições geológicas obtidas durante as atividades de sondagem realizadas na instalação do poço de injeção INJ-01, conforme discriminado a seguir.

- De 0 a 8 metros de profundidade: material de aterro constituído por uma argila siltosa marrom e vermelha (localmente orgânica);
- De 8 a 14 metros de profundidade: granitóide fortemente intemperizado contendo um silte arenoso de coloração vermelha;
- De 14 a 23 metros de profundidade: granitóide levemente intemperizado contendo um silte arenoso de coloração cinza;
- Após 23 metros de profundidade: embasamento constituído por granitóides; e
- Nível d'água da superfície freática: 20 metros de profundidade.

Para o nivelamento da topografia original da área do teste piloto, foram realizadas obras de terraplanagem com uso de material de aterro constituído de uma argila siltosa localmente orgânica na base.

Abaixo deste aterro, o solo modifica-se para um silte arenoso de coloração avermelhada relacionado ao intemperismo da rocha granítica. As sondagens realizadas no silte arenoso de coloração avermelhada identificaram, microfraturas, foliações levemente preservadas, lentes de feldspatos caulinizados e minerais máficos, conforme ilustrado a seguir.

Figura 24 – Amostrador contendo solo de coloração avermelhada

Segundo Teixeira et al. (2000), o intemperismo é o conjunto de modificações de ordem física (desagregação) e química (decomposição) que as rochas sofrem ao aflorar na superfície da Terra. O intemperismo e a formação do solo levam a formação de um perfil de alteração ou perfil de solo. O perfil é estruturado verticalmente, a partir da rocha fresca na base, sobre a qual se forma o saprólito (rocha intemperizada) e o solo. Os materiais do perfil vão se tornando mais diferenciados com relação a rocha parental quanto mais afastados se encontram dela.

Coerentemente com a estruturação vertical do perfil de alteração apresentada anteriormente por Teixeira et al. (2000), próximo ao contato com o embasamento rochoso, a coloração dos materiais amostrados muda de avermelhado para cinza, formando o saprólito, conforme ilustrado a seguir.

Figura 25 – Amostradores contendo saprólito de coloração cinza

Conforme as descrições geológicas do material amostrado no saprólito, o embasamento é composto por um granitóide, não homogêneo (em termos de foliação, granulometria e presença de veios), pouco fraturado e com presença de feldspato, feldspatos caulinizados, mica, quartzo e minerais máficos. A mica é um mineral que apresenta brilho e pertence a classe dos filossilicatos que formam folhas paralelas de tetraedros de silicato com composição Si_2O_5 .

O granito é uma rocha ígnea composta essencialmente por quartzo e feldspatos. Segundo Teixeira et al. (2000), materiais constituídos de magmas graníticos apresentam mais do que 66% de sílica em sua constituição. Os feldspatos são minerais das classes dos silicatos podendo ser feldspatos potássicos (KAlSi_3O_2) ou plagioclásios ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_2$ ou $\text{CaAlSi}_3\text{O}_2$). O quartzo (sílica) por sua vez apresenta composição química SiO_2 .

Com relação às demais estruturas identificadas na figura anterior, os minerais máficos apresentam a característica de apresentar cores escuras e são silicatos ricos nos elementos magnésio, ferro e cálcio e o termo caulinizado significa a presença de caulim que é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio tais como a caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Abaixo do saprólito encontra-se o embasamento rochoso (rocha parental) constituído por rochas granitóides.

6.3 – Resultados dos testes de tratabilidade do solo

A descrição geológica das 3 amostras compostas de solo representativas da área de estudo e os respectivos teores de carbono orgânico total (TOC), ferro (Fe) e demanda natural de oxidante (NOD) assim como a numeração dos frascos selecionados para a determinação da NOD encontram-se apresentados a seguir.

Tabela 14 – Resultados dos testes de tratabilidade do solo

Amostra	Descrição do Solo	TOC (%)	Fe (mg/kg)	Frasco #	NOD (g KMnO ₄ /kg solo)
Solo A	Areia escura marrom avermelhado com partículas brilhantes douradas (mica)	Não Detectado	44,50	2	0,13
				3	0,54
Solo B	Areia marrom com traços de grãos brancos e localmente com cor de ferrugem	0,04	27,05	2	0,16
				3	0,34
Solo C	Areia fina a média, marrom clara com alguns grãos brancos	0,03	14,11	2	0,16
				3	0,34

Deste modo, conforme os resultados das análises laboratoriais, pode se afirmar que:

- O teor de carbono orgânico no solo da área de estudo variou de 0 a 0,04%
- O teor de ferro no solo da área de estudo variou de 14,11 a 44,50 mg/kg
- A demanda natural de oxidante no solo da área de estudo variou de 0,13 a 0,54 g KMnO₄ / kg solo.

6.4 – Resultados dos testes de condutividade hidráulica

Os resultados obtidos nos testes de condutividade hidráulica dos poços MW-10, MW-14, MW-15 e MW-16 encontram-se apresentados a seguir.

Tabela 15 Condutividade hidráulica calculada (cm/s)

Poço de Monitoramento	Condutividade Hidráulica (cm/s)
MW-10	$9,26 \times 10^{-5}$
MW-14	$2,55 \times 10^{-5}$
MW-15	$3,09 \times 10^{-5}$
MW-16	$2,34 \times 10^{-5}$

Deste modo, pode-se concluir que o valor médio de condutividade hidráulica obtido foi de aproximadamente 4×10^{-5} cm/s.

Segundo Fetter (1994), materiais geológicos tais como silte arenosos tem sua condutividade hidráulica variando de 10^{-5} a 10^{-3} cm/s. Deste modo, os resultados obtidos nos testes de condutividade hidráulica, valores na ordem de grandeza de 10^{-5} cm/s, estão compatíveis com o resultado das sondagens geológicas realizadas na área de estudo que indicaram a presença de um silte arenoso.

O anexo II apresenta os dados obtidos nos testes realizados em campo que foram inseridos no programa *Aquifer Test* para a determinação da condutividade hidráulica dos poços analisados.

6.5 – Gradiente hidráulico e velocidade da água subterrânea

As cotas topográficas obtidas no levantamento planialtimétrico dos poços de monitoramento e injeção instalados na área do teste piloto e as respectivas cargas hidráulicas dos poços instalados encontram-se apresentadas a seguir.

Tabela 16 - Cargas hidráulicas (m) nos poços de monitoramento e injeção

Poço	Cota do topo do revestimento (m)	Prof. do nível d'água - 22/03/2007 (m)	Carga hidráulica (m)
MW-03	793	17	776
MW-04	790	12	778
MW-09	788	12	776
MW-14	776	7	769
MW-32	788	13	775
MW-33	780	9	771
INJ-01	792	17	775
INJ-02	789	14	775
INJ-03	788	12	776
INJ-04	788	12	776

O mapa potenciométrico da área de estudo foi elaborado com base na diferença existente entre as cotas topográficas do topo dos poços instalados e as profundidades do nível d'água observadas no interior destes poços. O mapa potenciométrico da área de estudo encontra-se apresentado na figura 2 (anexo I).

Com base no mapa potenciométrico e na trajetória da água subterrânea ilustrada na figura 2 (anexo I), o gradiente hidráulico ($\Delta H / \Delta L$) da área de estudo é de aproximadamente 12,5% ((778m-774m) / 32m).

Segundo Fetter (1994), materiais siltosos podem ter uma porosidade efetiva variando de 3% a 19%. Adotando-se para a área de estudo um valor de 10% para a porosidade efetiva, um gradiente hidráulico de 12,5% e uma condutividade hidráulica de 4×10^{-5} cm/s e utilizando a equação 13, a velocidade média linear da água subterrânea na área de estudo é de aproximadamente $5,0 \times 10^{-5}$ cm/s ou 4,3 cm/dia.

Segundo Fetter (1994), materiais siltosos, tais como os materiais presentes na área do teste piloto, podem ter uma porosidade total variando de 35% a 50%. Segundo Massad (2003), materiais siltosos, tais como o material presente na área do teste piloto, podem apresentar um peso específico de $1,6 \text{ t/m}^3$.

Adotando-se a velocidade média calculada anteriormente ($5,0 \times 10^{-5}$ cm/s) um teor de carbono orgânico (foc) no solo de 0,04% (vide tabela 14), um peso específico de $1,6 \text{ t/m}^3$, um Koc do PCE de 364 mL/g (vide tabela 01), uma porosidade total de 40% e substituindo-se estes valores na equação 15, a velocidade média linear da pluma de PCE é de $3,16 \times 10^{-5}$ cm/s. Portanto, conforme os cálculos realizados e os valores adotados, o retardamento da pluma de PCE com

relação a velocidade da água subterrânea na área do teste piloto é de 1,6 vezes ($5,00 \times 10^{-5}$ / $3,16 \times 10^{-5}$).

6.6 – Amostragem de água subterrânea de linha de base

Os resultados obtidos na amostragem de linha de base de água subterrânea para o composto PCE e os seus subprodutos de degradação natural encontram-se apresentados na tabela 1 (anexo III). Vale ressaltar que foi adotado um valor de concentração igual a zero para os compostos não detectados (ND) nas análises laboratoriais para o cálculo da média e do total de VOCs apresentados na tabela 1 (anexo III).

A amostra de água subterrânea que apresentou as maiores concentrações de PCE (3394 ug/L) e seus subprodutos de degradação natural, com um total de VOCs de 15343 ug/L foi a do poço de injeção INJ-03.

A solubilidade efetiva do PCE e dos seus subprodutos de degradação natural na amostra do poço INJ-03 pode ser calculada utilizando a lei de Raoult, segundo a equação 16 e conforme apresentado na tabela 2 (anexo III).

Com base nos resultados apresentados na tabela 2 (anexo III), pode-se observar que as concentrações dos compostos de interesse presentes na amostra do INJ-03 estão todas abaixo das solubilidades efetivas calculadas para estes compostos, ou seja, não existia a presença de fase residual dos compostos de interesse (PCE e subprodutos de degradação natural) na amostra do poço INJ-03.

Com relação a campanha de linha de base, considerando que a amostra que apresentou as maiores concentrações analíticas e, portanto, o maior potencial de apresentar concentrações acima da solubilidade efetiva é a amostra do poço de injeção INJ-03 e devido ao fato de que a amostra do poço INJ-03 apresenta todos os compostos de interesse na fase dissolvida, pode se concluir que os compostos de interesse presentes nos demais poços de monitoramento da área do teste piloto também estão todos presentes na fase dissolvida.

O único poço amostrado na campanha de linha de base que não apresentou concentrações detectáveis de PCE e seus subprodutos de degradação natural foi o poço MW-04.

As concentrações médias em ordem decrescente dos compostos de interesse para os 10 poços amostrados na campanha de linha de base foi de

respectivamente, 1759 ug/L de TCE, 1431 ug/L de PCE, 827 ug/L de cis 1,2 DCE, 561 ug/L de 1,1 DCE, 84 ug/L de cloreto de vinila e 0 ug/L de trans 1,2 DCE.

Os resultados obtidos na amostragem de água subterrânea de linha de base para os metais poluentes prioritários (PPM) encontram-se discriminados na tabela 3 (anexo III).

No que diz respeito à análise de metais realizada na amostragem de linha de base, conforme tabela 3 (anexo III), praticamente a totalidade dos compostos analisados não foram detectadas, com exceção do composto zinco que foi identificado em 50 % dos poços monitorados em concentrações que variaram de 0,07 a 0,09 mg/L.

Considerando que o valor de intervenção preconizado pela CETESB para o composto zinco é de 5 mg/L, pode-se afirmar que a área de estudo não estava impactada por metais anteriormente às atividades de injeção de permanganato de potássio.

6.7 – Dose de injeção de permanganato

O teste piloto de injeção de permanganato foi projetado para promover uma barreira reativa com uma área de tratamento de aproximadamente 5000 m² localizada a jusante da área fonte de contaminação. Cada um dos 4 poços de injeção do sistema de ISCO foi dimensionado para receber a mesma dose de permanganato. Portanto, cada poço de injeção possui uma área de tratamento de 1250 m² (5000 m² / 4 poços).

Conforme apresentado na tabela 13, a espessura média do aquífero na área do teste piloto é de aproximadamente 2,5 metros. De modo a computar o efeito da sazonalidade na variação do nível d'água da superfície freática, foi adotada uma espessura média do aquífero de 4 metros. Deste modo, o volume de aquífero tratado por cada poço de injeção é de 5000 m³ (1250 m² x 4,0 m).

Segundo Massad 2003, materiais siltsos, tais como o material presente na área do teste piloto, podem apresentar um peso específico de 1,6 t/m³. Adotando-se este valor, o peso total do aquífero contido na área de tratamento de cada poço de injeção é de 8000 toneladas (1,6 t/m³ x 5000 m³).

Conforme apresentado na tabela 14, o NOD dos testes de tratabilidade da área de estudo variou de 0,13 a 0,54 g KMnO₄ / kg solo. O valor do NOD adotado no

projeto de ISCO foi 0,3 g KMnO_4 / kg solo. Deste modo, com base no valor de NOD adotado e no peso do solo da área de tratamento, cada poço de injeção deverá receber uma dose de 2400 kg de permanganato ($8000 \text{ t} \times 0,3 \text{ kg KMnO}_4 / \text{t solo}$).

O permanganato injetado em subsuperfície deve percolar através da porosidade efetiva do aquífero (poros interconectados). No entanto, considerando o processo de difusão molecular, a solução de permanganato injetada pode migrar para os poros imóveis (poros não conectados) e promover o tratamento da água contaminada contida na porosidade total do aquífero. Deste modo, foi adotada a porosidade total do aquífero no cálculo da massa de contaminantes a ser tratada pelo sistema de injeção de permanganato.

Segundo Fetter (1994), materiais siltosos, tais como os materiais presentes na área do teste piloto, podem ter uma porosidade total variando de 35% a 50%. Adotando uma porosidade total de 40%, o volume total de água contido no volume de aquífero a ser tratado por cada poço de injeção é de 2000 m^3 ($40\% \times 5000 \text{ m}^3$).

Deste modo, com base na concentração média dos contaminantes na água subterrânea apresentadas na tabela 1 (anexo III), um volume de água de 2000 m^3 no aquífero a ser tratado por cada poço de injeção e um Foc (fração de carbono orgânico) adotado de 0,04% (conforme tabela 14), as massas de permanganato necessárias para neutralizar os compostos contaminantes presentes encontram-se apresentadas na tabela 4 (anexo III).

Portanto, conforme a tabela 4 (anexo III), existem 9324 gramas de contaminantes presentes na água subterrânea e 2723 gramas presentes no solo na área de tratamento de cada poço de injeção, perfazendo um total de 12047 gramas de contaminantes. Ainda conforme a tabela 4 (anexo III), para oxidar 12047 gramas de contaminantes presentes na área de tratamento de cada poço de injeção são necessários 30876 g de permanganato de potássio.

Ou seja, a massa de permanganato necessária em cada poço de injeção para neutralizar os contaminantes presentes (aproximadamente 30 kg) é praticamente desprezível (aproximadamente 1% da demanda total) quando comparada com a massa de permanganato que será consumida pela demanda natural de oxidante do solo (2400 kg) em cada poço de injeção. A demanda total de

permanganato necessária por poço de injeção corresponde a soma da demanda estequiométrica (30kg) mais o NOD do solo (2400 kg) totalizando 2430 kg.

Para a realização do teste piloto foi adotada uma massa de oxidante equivalente a aproximadamente 20% da demanda calculada. Portanto, a massa de permanganato adotada por poço de injeção foi de 487,5 kg, perfazendo um total de 1950 kg de permanganato para a realização do teste piloto nos 4 poços de injeção.

Conforme informado anteriormente, o volume de aquífero a ser tratado por cada poço de injeção é de 5000 m³. Segundo Fetter (1994), materiais siltsos, tais como os materiais presentes na área do teste piloto, podem ter uma porosidade efetiva variando de 3% a 19%. Adotando uma porosidade efetiva de 10%, o volume total de água a ser injetado em cada poço de injeção para o tratamento de 5000 m³ de aquífero é de 500 m³ (10% x 5000 m³). Deste modo, a concentração final de projeto da injeção da solução de permanganato deve ser de aproximadamente 0,1% (487,5 kg / 500000 litros).

Considerando um padrão de injeção radial de distribuição do permanganato adicionado em subsuperfície, conforme critério de projeto utilizado por Suthersan (1996), o raio de tratamento dos poços de injeção pode ser calculado da seguinte forma.

$$V / Ne = \pi \times R^2 \times h \quad (\text{equação 41})$$

Sendo:

V = volume de injeção no aquífero (500 m³);

Ne = porosidade efetiva (10%);

H = espessura média adotada do aquífero (4 m); e

R = raio de tratamento do poço (m).

Realizando os cálculos pertinentes, o raio de tratamento de projeto de cada poço de injeção é de aproximadamente 20 metros.

6.8 – Estimativa do teor de metais do permanganato de potássio

Considerando que a concentração de inicial de injeção do permanganato foi de 6% (60000 mg/L) e as concentrações limites dos metais presentes no permanganato do tipo Remox™ apresentadas na tabela 12, a concentração de metais em solução pode ser calculada da seguinte forma.

$$C_m = C_s \times C_p$$

(equação 42)

Sendo:

C_m = concentração do metal em solução (mg/L);

C_s = concentração do metal nos cristais de permanganato (mg/kg); e

C_p = Concentração de permanganato em solução (kg/L).

A tabela 5 (anexo III) apresenta as concentrações de metais presentes na amostra coletada para o controle de qualidade do permanganato adquirido e realiza os cálculos pertinentes referentes à equação anterior para a determinação da concentração de metais em solução.

A análise da tabela 5 (anexo III) permite observar que caso a concentração de alguns metais estivesse na concentração limite especificada para o Remox™, o teor de metais em uma solução de 6% de permanganato poderia exceder os padrões de referência da CETESB para os compostos alumínio, antimônio, arsênio, bário, cádmio, cromo, ferro, chumbo, mercúrio e selênio.

Além disso, de acordo com os resultados analíticos obtidos para o teor de metais na amostra de permanganato coletada em janeiro de 2005, as concentrações de metais presentes em uma solução de 6% permanganato poderia exceder os padrões de referência da CETESB apenas para os compostos arsênio e cromo.

No entanto, considerando os resultados analíticos da amostra do permanganato para metais realizada em Janeiro de 2005, conforme apresentado na tabela 5 (anexo III), caso a concentração da solução de permanganato fosse reduzida de 6% para 0,5% (5000 mg/L), em função da diluição promovida pela injeção posterior de água potável associada a dispersão hidrodinâmica da solução de permanganato em subsuperfície, as concentrações de metais na água subterrânea estariam dentro dos padrões de intervenção da CETESB.

6.9 – Distribuição do permanganato injetado em subsuperfície

Os resultados das campanhas de monitoramento da distribuição de permanganato nos poços de injeção e monitoramento presentes na área do teste piloto encontram-se apresentados na tabela 6 (anexo III).

6.9.1 – Poços de injeção

As concentrações de permanganato observadas nos 4 poços de injeção e o respectivo período de ocorrência encontram-se ilustrados a seguir.

Figura 26 - Concentrações de KMnO₄ (mg/L) nos poços de injeção

A concentração da solução de permanganato injetada em subsuperfície através dos poços de injeção foi de 60000 mg/L (6,00%). No entanto, conforme os resultados analíticos obtidos, a maior concentração de permanganato detectada nos poços de injeção foi de 1200 mg/L (0,12%), no poço INJ-03 após 62 dias do término da injeção de permanganato.

Foram detectadas concentrações de permanganato em todos os 4 poços de injeção, após 12 dias da aplicação de permanganato, com concentrações variando de 100 a 350 mg/L. Respectivamente, não foram detectadas concentrações residuais de permanganato 33 dias após o término da injeção no poço INJ-02, 90 dias no poço INJ-03, 125 dias no poço INJ-04 e 158 dias no poço INJ-01.

6.9.2 – Poços de monitoramento

As concentrações de permanganato obtidas nos poços de monitoramento instalados na área do teste piloto e os respectivos períodos de ocorrência encontram-se ilustradas a seguir.

Figura 27 - Concentrações de KMnO₄ (mg/L) nos poços de monitoramento

A maior concentração de permanganato detectada nos poços de monitoramento foi de 14200 mg/L (1,42%) no poço MW-09 em 4 de Março de 2005, data do término da injeção de permanganato. Vale ressaltar que mesmo após 185 dias do término da injeção (5/9/2005), o poço MW-09 apresentou uma concentração residual de 15,9 mg/L de permanganato e neste período este era o único poço na área do teste piloto que ainda apresentava concentrações detectáveis de permanganato. O poço MW-09 está localizado 6,5 metros a jusante do poço de injeção INJ-03.

O poço MW-32 foi o segundo poço a apresentar as maiores concentrações de permanganato e o mesmo se encontra 15 metros a jusante do poço de injeção

INJ-03. A maior concentração de permanganato detectada no poço MW-02 foi de 270 mg/L após 62 dias do término da injeção (5/5/2005). As concentrações de permanganato obtidas ao longo do tempo no poço MW-32 encontram-se apresentadas a seguir.

Figura 28 – Concentrações de KMnO₄ (mg/L) no poço MW-32

A análise da figura anterior permite concluir que o padrão de distribuição das concentrações de permanganato ao longo do tempo para o poço MW-32 segue um padrão de distribuição normal (curva de Gauss).

Segundo Domenico e Schwartz (1998), quando uma distribuição de concentrações se torna Gaussiana, a mediana da curva define a posição devido ao transporte a uma velocidade linear média da água subterrânea. Deste modo, a mediana da curva corresponde ao dia 8 de maio de 2005, ou seja, 65 dias após o término da injeção em 4 de março de 2005.

Considerando que o poço MW-32 está localizado a aproximadamente 15 metros do poço de injeção INJ-02, a velocidade média da água subterrânea é de 0,23 metros/dia (15 metros/65 dias) ou $2,66 \times 10^{-4}$ cm/s, o que corresponde a uma velocidade 5,32 vezes mais rápida do que a velocidade média da água subterrânea de $5,00 \times 10^{-5}$ cm/s, conforme calculado na seção 6.5.

O poço MW-33 foi o terceiro poço a apresentar as maiores concentrações de permanganato e o mesmo se encontra 28 metros a jusante do poço de injeção INJ-02. A maior concentração de permanganato detectada no poço MW-33 foi de 59,8 mg/L em 6/4/2005, após 33 dias do término da injeção de permanganato.

A maior concentração de permanganato detectada no poço MW-03 foi de apenas 1,5 mg/L em 16/3/2006, após 12 dias do término da injeção de permanganato. Com relação à direção do fluxo de água subterrânea, o poço MW-03 se encontra lateralmente a 8,5 metros de distância do poço de injeção INJ-01.

O poço MW-14 localizado 65 metros a jusante do poço de injeção INJ-02 não apresentou concentrações de permanganato. Analogamente, o poço MW 04 localizado à 30 metros de distância lateral do poço de injeção INJ-04 não apresentou concentrações de permanganato.

6.10 –Concentrações de metais na água subterrânea após a injeção

Os resultados obtidos nas campanhas de amostragem realizadas após a injeção de permanganato para metais (2^a , 3^a e 4^a campanha) encontram-se apresentados respectivamente nas tabelas 7,8 e 9 (anexo III).

A única concentração de metais detectada na 2^a campanha (1 mês após a injeção de permanganato) de amostragem de água subterrânea nos 3 poços amostrados foi de 0,02 mg/L para o composto antimônio cujo valor de intervenção preconizado pela CETESB é de 0,005 mg/L.

A única concentração de metais detectadas na 3^a campanha (3 meses após a injeção de permanganato) de amostragem de água subterrânea nos 4 poços amostrados foi de 0,12 mg/L para o composto cromo cujo valor de intervenção preconizado pela CETESB é de 0,05 mg/L.

Não foram detectadas concentrações de metais na 4^a campanha (6 meses após a injeção de permanganato) de amostragem de água subterrânea nos 3 poços amostrados.

6.11 – Resultados dos testes de tratabilidade de água

Os resultados obtidos nos testes de tratabilidade de água subterrânea impactada pela presença do composto PCE e os seus subprodutos de degradação

natural antes e depois da adição de uma solução de 5% de permanganato de potássio encontram-se apresentados a seguir.

Tabela 17 - Testes de tratabilidade de água com permanganato de potássio

Composto	Concentração Inicial (ug/L)	Concentração Final (ug/L)	% Remoção
Cloreto de Vinila	81	ND / LD=10	100,00%
1,1 DCE	13100	ND / LD=4	100,00%
Trans-1,2-DCE	40	ND / LD=2	100,00%
cis-1,2-DCE	804	ND / LD=2	100,00%
Tricloroeteno	81400	3	100,00%
Tetracloroeteno	12300	5	99,96%
Média	17954	1	99,99%
Nota: ND = Não Detectado / LD = Limite de Detecção (ug/L).			

Os resultados do teste de tratabilidade da água subterrânea com permanganato de potássio indicaram um percentual de remoção superior a 99,9% da concentração de tetracloroeteno e seus subprodutos de degradação natural na água subterrânea. Este resultado é coerente com o estudo da cinética química da reação entre o PCE e o permanganato apresentado na seção 3.16, indicando que após o período de 24 horas mais do que 99% da massa de PCE deve ter sido destruída.

Vale ressaltar que foi adotado um valor de concentração igual a zero para os compostos não detectados (ND) nas análises laboratoriais durante os cálculos para obtenção do percentual de massa de contaminantes removida após a adição de permanganato de potássio.

6.12 –Concentrações de PCE e subprodutos de degradação após a injeção

Os resultados obtidos nas campanhas de amostragem realizadas após a injeção de permanganato para PCE e seus subprodutos de degradação natural (2ª , 3ª e 4ª campanha) encontram-se apresentados respectivamente nas tabelas 10,11 e 12 (anexo III). Vale ressaltar que foi adotado um valor de concentração igual a zero

para os compostos não detectados (ND) nas análises laboratoriais para o cálculo da média e do total de VOCs apresentados nas tabelas 10,11 e 12 (anexo III).

6.12.1 – 2ª Campanha (1 mês após a injeção)

Durante a 2ª campanha de amostragem, a amostra de água subterrânea que apresentou as maiores concentrações de PCE (2800 ug/L) e seus subprodutos de degradação natural, com um total de VOCs de 9525 ug/L, foi a do poço de injeção INJ-02. Os poços MW-09, MW-32 e INJ-04 amostrados na 2ª campanha não apresentaram concentrações detectáveis de PCE e seus subprodutos de degradação natural. Os poços MW-04 e INJ-03 apresentaram apenas traços de VOCs com concentrações abaixo dos limites de intervenção.

As concentrações médias em ordem decrescente dos compostos de interesse para os 10 poços amostrados na 2ª campanha (1 mês após a injeção) foi de respectivamente, 551 ug/L de TCE, 528 ug/L de PCE, 159 ug/L de 1,1 DCE, 86 de trans 1,2 DCE, 0 ug/L de cloreto de vinila e 0 ug/L de cis 1,2 DCE.

As concentrações obtidas para o composto PCE entre a 1ª campanha de amostragem realizada antes da injeção de permanganato e a 2ª campanha de amostragem realizada 1 mês após a injeção de permanganato encontram-se discriminadas a seguir.

Figura 29 – Concentrações de PCE (ug/L) antes e depois da injeção de permanganato

As concentrações média obtidas para o composto PCE e seus subprodutos de degradação natural entre a 1ª campanha de amostragem realizada antes da injeção de permanganato e a 2ª campanha de amostragem realizada 1 mês após a injeção de permanganato encontram-se discriminadas a seguir.

Figura 30 – Concentrações de VOCs (ug/L) antes e depois da injeção de permanganato

6.12.2 – 3ª Campanha (3 meses após a injeção)

A amostra de água subterrânea que apresentou as maiores concentrações de PCE (10500 ug/L) e seus subprodutos de degradação natural, com um total de VOCs de 33663 ug/L, foi a do poço de injeção INJ-03. O único poço que apresentou todas as concentrações abaixo dos limites de intervenção foi o poço MW-04.

As concentrações médias em ordem decrescente dos compostos de interesse para os 10 poços amostrados na 3ª campanha foi de respectivamente, 1981 ug/L de PCE, 1713 ug/L de TCE, 867 ug/L de 1,1 DCE, 827 ug/L de cis 1,2 DCE, 32 ug/L de cloreto de vinila e 11 ug/L de trans 1,2 DCE.

6.12.3 – 4ª Campanha (6 meses após a injeção)

Novamente, a amostra de água subterrânea que apresentou as maiores concentrações de PCE (8800 ug/L) e seus subprodutos de degradação natural, com um total de VOCs de 55937 ug/L, foi a do poço de injeção INJ-03. O único poço que apresentou todas as concentrações abaixo dos limites de detecção foi o poço

MW-04. As concentrações médias em ordem decrescente dos compostos de interesse para os 10 poços amostrados na 4ª campanha foi de respectivamente, 3991 ug/L de TCE, 2133 ug/L de PCE, 1,1 DCE, 1425 ug/L de cis 1,2 DCE, 1306 ug/L de 1,1 DCE, 52 ug/L de cloreto de vinila e 9 ug/L de trans 1,2 DCE.

As concentrações obtidas para o composto PCE nas 4 campanhas de amostragem realizadas encontram-se discriminadas a seguir.

Figura 31 – Concentrações de PCE (ug/L) nas 4 campanhas de monitoramento

As concentrações média obtidas para o composto PCE e seus subprodutos de degradação natural nas 4 campanhas de amostragem realizadas encontram-se discriminadas a seguir.

Figura 32 – Concentrações de VOC (ug/L) nas 4 campanhas de monitoramento

7.0 Discussão dos resultados

7.1 – Testes de tratabilidade do solo com permanganato de potássio

Conforme a tabela 14, a demanda natural de oxidante no solo da área de estudo variou de 0,13 a 0,54 g KMnO_4 / kg solo. Analisando os resultados da tabela 14, pode-se concluir que os resultados do NOD proveniente de uma mesma amostra de solo foi diretamente proporcional a quantidade de permanganato adicionada no teste de tratabilidade, tendo-se em vista que os NODs obtidos nos frascos de número 3 (concentração da solução de injeção de 632 mg/L, vide tabela 10) variaram de 0,34 a 0,54 g KMnO_4 / kg solo e os NODs obtidos nos frascos de número 2 (concentração da solução de injeção de 211 mg/L, vide tabela 10) variaram de 0,13 a 0,16 g KMnO_4 / kg solo.

Segundo Politi (1986), a velocidade média de uma reação química é diretamente proporcional a concentração dos reagentes existentes. Deste modo, os testes de tratabilidade com uma maior concentração de permanganato apresentam uma maior velocidade média de reação e portanto podem ter oxidado uma maior massa de solo do que os testes realizados com uma menor concentração de permanganato para o mesmo intervalo de tempo de 48 horas, razão pela qual procura-se explicar porque os testes com maior concentração de permanganato apresentam um maior NOD.

Tendo-se em vista que as análises de uma mesma amostra de solo deveriam apresentar valores de NOD semelhantes, recomenda-se que os testes de tratabilidade com permanganato tenham um período superior a 48 horas de modo a permitir que toda a reação de consumo do permanganato se realize de modo a se obter valores mais próximos de NOD para uma mesma amostra de solo, independentemente da quantidade de permanganato adicionada em cada amostra.

A quantidade de ferro contida na amostra de solo B (27,05 mg/kg) é aproximadamente duas vezes superior a quantidade ferro contida na amostra de solo C (14,11 mg/kg). No entanto, o NOD para a amostra de solo C (0,34 g KMnO_4 /kg solo) é igual ao NOD da amostra de solo B o que sugere que o ferro

presente no solo na área de estudo não se encontra diretamente disponível para oxidação química e não influencia significativamente no NOD do solo.

Corrobora a afirmação anterior o fato de que o NOD do frasco 2 da amostra de solo A (0,13 g KMnO_4/kg solo) é o menor NOD obtido nos testes de tratabilidade com permanganato, sendo que o teor de ferro da amostra de solo A (44,50 mg/kg) é o maior teor de ferro obtido nos testes de tratabilidade.

Com relação ao teor de carbono orgânico (TOC) no solo, embora a amostra de solo A apresentou o menor TOC (não detectado), o maior NOD dos testes de tratabilidade foi obtido no frasco 3 da amostra do solo A (0,54 g KMnO_4/kg solo), o que sugere que o carbono orgânico presente no solo na área de estudo também não influencia significativamente na NOD do solo.

Além disso, considerando que a amostra de solo B possui tanto o TOC como o teor de ferro superiores ao da amostra de Solo C, o NOD da amostra de Solo B deveria ser superior ao da amostra de Solo C. No entanto, o NOD da amostra de solo B é exatamente igual ao NOD da amostra de solo C, o que ratifica as afirmações anteriores de que tanto o TOC como o teor de ferro não parecem impactar fortemente no NOD do solo.

Portanto, pode-se concluir que a quantidade de KMnO_4 requerido para um sistema de ISCO nos três tipos de solo testados não parece ser fortemente impactada pelo tipo de solo, pelo teor de carbono orgânico e pela concentração de ferro no solo tendo-se em vista que as três descrições de solo distintas apresentaram resultados do NOD semelhantes, variando de 0,13 a 0,54 g de permanganato de potássio para cada kilograma de solo, conforme os resultados disponibilizados na tabela 14.

Isto sugere que outros elementos presentes na formação geológica, tal como o alumínio, podem estar influenciando o valor do NOD, tendo-se em vista que conforme a equação 26 o alumínio apresenta tendência de ser oxidado. O elemento alumínio pode ser encontrado em feldspatos, os quais estão presentes na área de estudo conforme ilustrado na figura 25.

O valor médio aproximado do NOD obtido nos testes de tratabilidade do solo da área de estudo com permanganato foi de 0,30 g KMnO_4/kg solo.

7.2 – Amostragem de água subterrânea de linha de base

Primeiramente, vale ressaltar que o teste piloto foi realizado em uma área localizada aproximadamente a 90 metros a jusante da área fonte de contaminação onde ocorreu o derramamento do produto PCE por volta do final da década de 1970.

Os resultados obtidos na amostragem de linha de base revelam que a área de estudo do teste piloto encontra-se impactada pela presença do composto PCE e dos seus subprodutos de degradação natural (TCE, DCE e cloreto de vinila).

A análise das concentrações de PCE e dos seus subprodutos de degradação natural (tabela 1, Anexo III) permite concluir que as maiores concentrações no aquífero raso na área do teste piloto é proveniente do composto TCE (valor médio de 1759 ug/L) seguido pelo PCE (valor médio de 1431 ug/L).

O fato de que a concentração do produto de degradação (TCE) é superior a concentração do produto parental (PCE) poderia ser explicado devido a mobilidade do TCE que é superior a do PCE em subsuperfície, vide tabela 04, o que possibilitou que o TCE migrasse mais rapidamente do que o PCE da área fonte de contaminação até a área do teste piloto localizada 90 metros a jusante.

Além disso, tendo-se em vista que a mobilidade do composto tricloroetano é inferior a mobilidade dos seus produtos de degradação natural (dicloroetano e cloreto de vinila), conforme tabela 04, o resultado da campanha de linha de base sugere que a maior parte da contaminação degradada naturalmente até Janeiro de 2005 é proveniente do primeiro estágio de decloração reductiva do PCE, conforme figura 14, onde ocorre a destruição do PCE e a geração do TCE.

O resultado da amostragem da linha de base sugere que a degradação natural do composto TCE gerou concentrações similares dos compostos 1,1 DCE (valor médio de 827 ug/L) e cis 1,2 DCE (valor médio 561 ug/L) e não gerou o composto trans 1,1 DCE tendo-se em vista que este composto não foi detectado nas análises químicas. Este resultado sugere que a geração de trans 1,2 DCE a partir da degradação do TCE ocorre em menores proporções do que as demais fórmulas estruturais possíveis para o dicloroetano (1,1 DCE e cis 1,2 DCE).

Por fim, a análise da tabela 2 (anexo III), referente à solubilidade efetiva do PCE e dos seus subprodutos de degradação natural na amostra de água

subterrânea que apresentou as maiores concentrações de compostos contaminantes (poço INJ-03), permite afirmar que não existia fase residual (DNAPL) na área do teste piloto pois as concentrações dos compostos analisados estão todas abaixo da solubilidade efetiva dos mesmos.

Este resultado sugere que a presença de fase residual do composto tende a ficar aprisionada na área fonte onde ocorreu o derramamento e não migra para as áreas de jusante, coerentemente com o conceito de tensão interfacial e capilaridade exposto anteriormente onde o DNAPL tende a ficar aprisionado nos poros maiores não apresentando portanto elevada mobilidade.

7.3 - Monitoramento da distribuição de permanganato

O Poço MW-14 apresentava uma concentração de PCE abaixo do limite de intervenção, conforme os resultados obtidos na amostragem de linha de base (tabela 1, anexo III). Este poço está localizado a aproximadamente 65 metros a jusante da linha de injeção de permanganato e fora da área de tratamento promovida pelo sistema de ISCO (vide figura 2, anexo I) de modo a permitir o controle de uma eventual migração involuntária do permanganato injetado em subsuperfície.

Não foram detectadas concentrações de permanganato no poço MW-14 em todas as 15 campanhas de monitoramento realizadas indicando que o permanganato injetado não migrou para além da área de tratamento projetada para o sistema de ISCO.

Considerando que no poço INJ-01 foram injetados ao todo 32,5 m³ de permanganato em uma solução de 6% seguidos de 5 m³ de água, perfazendo um total de 37,5 m³, uma espessura de coluna de água de 2,75 m (vide tabela 13), um padrão de injeção radial, uma porosidade efetiva de 10%, e substituindo estes valores na equação 42, o raio de influência de injeção do INJ-01 seria de aproximadamente 6,5 metros.

O poço de injeção MW-03 localizado lateralmente a 8,5 metros do poço de injeção INJ-01, fora portanto do raio de injeção (6,5 m), apresentou uma concentração de 1,1 mg/L de permanganato no término da injeção em 4 de Março de 2005.

Este resultado sugere que o raio de influência da solução injetada no poço INJ-01 não foi suficiente para transportar o permanganato até o poço MW-03 e que, portanto, a concentração detectada no poço MW-03 pode estar relacionada ao avanço da frente de injeção promovida pelo processo de dispersão hidrodinâmica do permanganato injetado em subsuperfície.

Segundo Fetter (1994), conforme um fluido percola através do meio poroso, este fluido irá se misturar com a água subterrânea provocando a diluição das concentrações por um processo conhecido como dispersão. As principais causas da dispersão estão relacionadas ao fato de que o fluido se move mais rapidamente no centro dos poros do que nas bordas, a trilha percorrida por certos fluidos é maior do que a trilha percorrida por outros fluidos e o fluido que atravessa em poros maiores irá viajar mais rapidamente do que o fluido em poros menores.

O poço de injeção INJ-03 recebeu uma dose semelhante a do poço INJ-01 e possui uma coluna de água de 1,14 m (vide tabela 13), portanto, adotando-se os mesmos critérios de cálculo utilizados no INJ-01, o raio de injeção do poço INJ-03 seria de 10,23 metros.

Coerentemente, um dia após o término da injeção, o poço MW-09 (6,5 metros a jusante do poço INJ-03 e portanto dentro do raio de injeção) apresentava uma concentração de 9800 mg/L de permanganato. Analogamente, o poço MW-32 (15 metros a jusante do poço INJ-01 e portanto fora do raio de injeção) apresentava nesta mesma data 2,3 mg/L de permanganato, o que também pode ser explicado pelo processo de dispersão hidrodinâmica.

Com base nos dados da figura 28 (distribuição Gaussiana), a velocidade média ($2,66 \times 10^{-4}$ cm/s) da água subterrânea que promoveu o transporte de permanganato até o poço MW-32 é 5,32 vezes superior a velocidade média ($5,00 \times 10^{-5}$ cm/s) da água subterrânea calculada com base nos testes de condutividade hidráulica e no gradiente hidráulico presente na área de estudo, vide seção 6.5.

Conforme apresentado na descrição da área de estudo, a mesma está situada entre duas das mais importantes zonas de cisalhamento do sudeste de São Paulo, a de Taxaquara e Caucaia. Isto indica que pode haver a existência de fraturas e lineamentos na área do teste piloto que por sua vez podem promover a formação de caminhos preferenciais em subsuperfície. Deste modo, a presença de caminhos preferenciais poderia explicar o fato de que a água subterrânea move-se

mais rapidamente em direção ao poço MW-32 quando comparada a velocidade média calculada para a área do teste piloto.

Vale ressaltar que os poços INJ-03, MW-09, MW32 e MW-33 que apresentaram as maiores concentrações de permanganato estão alinhados em planta conforme a direção SE-NO e que portanto um lineamento ou fratura existente nesta direção poderia contribuir para a formação de um caminho preferencial interligando estes poços.

Por fim, deve-se observar que ao invés da injeção de 500 m³ de solução por poço de injeção para o tratamento de 5000 m³ de aquífero, de modo a promover um raio de tratamento de 20 m por poço de injeção, conforme a dose de injeção calculada no item 6.7, foram injetados apenas de 37,5 a 57,5 m³ por poço de injeção. Este fato sugere que o permanganato injetado não foi suficiente para promover uma cobertura de toda a área de projeto do sistema de ISCO, motivo pelo qual foram detectados apenas traços no poço de monitoramento MW-03 que se encontra instalado a 8,5 m do poço INJ-01.

7.4 – Concentrações de metais na água subterrânea antes e após a injeção

Na primeira campanha de amostragem de água subterrânea realizada anteriormente a injeção de permanganato, praticamente a totalidade dos compostos analisados não foram detectados com exceção do composto zinco que foi identificado em 50 % dos poços monitorados em concentrações que variaram de 0,07 a 0,09 mg/L.

Na segunda campanha de amostragem de água subterrânea, realizada 1 mês após a injeção de permanganato, não foram detectadas concentrações de metais com exceção de 0,02 mg/L de antimônio no MW-14.

Na terceira campanha de amostragem de água subterrânea realizada 3 meses após a injeção de permanganato, não foram detectadas concentrações de metais com exceção de 0,12 mg/L de cromo no MW-04.

Porém, deve-se observar que os 3 poços (MW-03, MW-04 e MW-14) frequentemente amostrados para análise de metais não apresentaram concentrações de permanganato durante as campanhas de monitoramento, o que

minimiza o potencial de aparecimento de metais nestes poços em decorrência da injeção de permanganato.

Levando-se em consideração que os poços de injeção de permanganato podem ser considerados os mais críticos quanto a geração de impactos por metais na água subterrânea, vale ressaltar que o poço de injeção INJ-02 não apresentou concentrações de metais na 3ª campanha realizada 3 meses após a injeção de permanganato. No entanto, vale ressaltar que o poço INJ-02 não apresentava concentrações de permanganato durante a 3ª campanha de amostragem.

Considerando uma concentração de permanganato em solução de 0,5% e o resultado obtido na amostra do permanganato sólido analisada para metais em Janeiro de 2005, conforme os cálculos apresentados na tabela 5 (anexo III), as concentrações de metais presentes em solução estariam todas dentro dos padrões de intervenção estabelecidos pela CETESB (2001). Vale ressaltar que a partir de 12 dias após o término da injeção, todos os resultados obtidos para a concentração de permanganato de potássio em solução estavam abaixo de 0,5%.

Portanto, pode-se concluir que as impurezas provenientes dos metais presentes no permanganato não devem ter causados impactos adversos na qualidade da água subterrânea após o término da injeção de oxidante em função do processo de dispersão e diluição do permanganato injetado em subsuperfície.

Por fim, vale ressaltar que na quarta campanha de amostragem de água subterrânea realizada 6 meses após a injeção de permanganato, não foram detectadas concentrações de metais em nenhum dos poços amostrados.

7.5 – Testes de tratabilidade de água com permanganato de potássio

Os testes de tratabilidade da água subterrânea comprovaram a eficiência do permanganato de potássio em oxidar o composto PCE e os seus subprodutos de degradação natural, a saber o tricloroeteno, dicloroeteno e cloreto de vinila.

Deste modo, a injeção em subsuperfície de apenas um composto oxidante, o permanganato de potássio, deverá ser suficiente para promover a oxidação química do PCE e toda a sua cadeia de degradação natural.

Vale ressaltar que conforme o conceito de adição eletrofílica, os compostos de degradação natural do PCE são mais facilmente oxidados pelo

permanganato do que o próprio PCE, uma vez que os compostos de degradação natural possuem menos átomos de cloro em sua estrutura do que o PCE devido ao processo de decloração redutiva. Isto pode explicar o fato de que a menor taxa de destruição (99,96%) do teste de tratabilidade foi obtida para o composto tetracloroeteno.

Portanto, recomenda-se que os testes de tratabilidade de água com permanganato tenham um período superior a 7 dias, de modo a permitir que toda a reação de destruição do permanganato de potássio com o PCE possa ser consumada durante a realização do teste.

Por fim, vale ressaltar que o valor médio da taxa de remoção das concentrações de contaminantes (PCE, TCE, DCE e cloreto de vinila) obtido após a realização dos testes de tratabilidade de água com uma solução de 5% de permanganato foi de aproximadamente 100%.

7.6 – Concentrações de PCE e subprodutos após a Injeção

As concentrações médias obtidas nas análises realizadas nas 4 campanhas de monitoramento para os compostos PCE, TCE, 1,1 DCE, cis 1,2 DCE, trans 1,2 DCE e cloreto de vinila encontram-se apresentadas na tabela 13 (anexo III).

A análise da tabela 13 (anexo III) permite afirmar que a injeção de permanganato proporcionou a destruição de aproximadamente 70% das concentrações de PCE e seus subprodutos de degradação natural entre a campanha de monitoramento realizada antes da injeção e a campanha realizada 1 mês após a injeção de permanganato, ratificando a eficiência do processo de ISCO para a destruição de PCE e seus produtos de atenuação natural.

Analisando a figura 29, percebe-se que o poço INJ-02 teve a sua concentração de PCE praticamente constante entre a 1ª e a 2ª campanha e os poços MW-03 e MW-14 apresentaram um incremento nas concentrações de PCE entre a 1ª e a 2ª campanha.

No entanto, analisando a tabela 6 (anexo III), percebe-se que 33 dias após o término da injeção (06/04/2005 – data da 2ª campanha), não existiam concentrações de permanganato nos poços MW-03, MW-14 e INJ-02. Deste modo, considerando que os demais poços instalados na área do teste piloto apresentaram

uma redução expressiva nas concentrações de PCE na 2ª campanha, este resultado sugere que a taxa de remoção das concentrações teria sido ainda maior caso houvesse permanganato presente nos poços INJ-02, MW-03 e MW-14 na data de amostragem da 2ª campanha.

Além disso, analisando-se as figuras 31 e 32, pode-se observar que houve um incremento expressivo nas concentrações dos VOCs presentes na água subterrânea entre a 2ª campanha (33 dias após o término da injeção) e a 4ª campanha (185 dias após o término da injeção) no período de 152 dias compreendido entre a 2ª e a 4ª campanha de água subterrânea. Isto sugere que a água contaminada a montante proveniente da área fonte atingiu a área do teste piloto neste período e que não havia permanganato suficiente na área do teste piloto para neutralizar as concentrações advindas da área fonte.

Adotando uma velocidade linear média do transporte de PCE pela água subterrânea de $3,16 \times 10^{-5}$ cm/s, conforme apresentado na seção 6.5 de modo a considerar a adsorção ao carbono orgânico, e considerando um período de 152 dias, a pluma de água subterrânea poderia ter migrado em média 4,14 metros lineares.

Adotando uma velocidade linear média de $5,00 \times 10^{-5}$ cm/s obtida com base nos testes de condutividade hidráulica e no gradiente hidráulico da área de estudo, conforme apresentado na seção 6.5, a pluma de PCE na água subterrânea poderia ter migrado em média 6,56 metros lineares, considerando um período de 152 dias.

Por fim, adotando-se uma velocidade linear média de $2,66 \times 10^{-4}$ cm/s, conforme o cálculo de transporte de permanganato efetuado com base na figura 28, a água subterrânea poderia ter migrado 34,94 metros lineares em 152 dias.

Os resultados obtidos nos cálculos anteriores sugerem que a velocidade média da água subterrânea na área de estudo deve estar mais próxima da velocidade de $2,66 \times 10^{-4}$ cm/s do que dos demais valores apresentados, levando-se em conta que apenas um avanço médio de 35 metros poderia explicar o expressivo aumento das concentrações de contaminantes observadas nos poços existentes na área do teste piloto.

Deste modo, os resultados sugerem que o permanganato de fato oxida o carbono orgânico presente no solo eliminando os efeitos de retardação do PCE e

seus subprodutos de degradação natural em função do processo de adsorção ao solo.

Isto ajuda a explicar porque as concentrações de PCE e seus subprodutos de degradação natural foram superiores na 4ª campanha quando comparadas com as condições originais do aquífero antes da remediação com permanganato, ou seja, a injeção de permanganato de potássio pode ter aumentado a mobilidade dos etenos clorados em função da remoção da fração de carbono orgânico presente no solo, provocando um aumento das concentrações destes compostos na fase dissolvida.

Além disso, os resultados sugerem que a velocidade média calculada com base no transporte de permanganato ($2,66 \times 10^{-4}$ cm/s) está compatível com a velocidade média real de transporte do PCE e seus subprodutos de degradação natural na área do teste piloto, reforçando a constatação anterior de que podem existir caminhos preferenciais na área do teste piloto, tais como fraturas e lineamentos, que promovem um aumento da velocidade média da água subterrânea.

Vale ressaltar que o composto trans 1,2 dicloroetano que antes não havia sido detectado na amostragem de linha de base foi detectado apenas na 2ª campanha, após a injeção de permanganato. Isto também pode estar relacionado ao fato de que a mobilidade de certos produtos contaminantes tenham aumentado após o teste piloto.

Recomenda-se, portanto, que as injeções subseqüentes de permanganato de potássio sejam realizadas na área fonte de modo a maximizar a destruição de massa dos contaminantes presentes em subsuperfície e de modo a neutralizar os efeitos adversos observados no que diz respeito a uma maior mobilidade dos contaminantes após a adição do permanganato de potássio em subsuperfície.

8.0 Conclusões e recomendações

Os testes de tratabilidade do solo comprovaram a viabilidade do emprego de permanganato de potássio através da técnica de oxidação química *in situ* (ISCO) resultando em uma demanda estequiométrica média de aproximadamente 0,30 g KMnO_4/kg de solo para o tratamento da área de estudo.

Os resultados obtidos ratificaram o fato de que o contato entre o oxidante e a contaminação por PCE e seus subprodutos de degradação natural é um fator determinante para o sucesso de um projeto de ISCO, tendo-se em vista que 1 mês após a injeção de permanganato apenas os poços que não possuíam permanganato em solução não apresentavam resultados promissores quanto ao abatimento das concentrações dos compostos de interesse.

Além disso, vale ressaltar que a demanda natural de oxidante (NOD) do solo é um fator majoritário para determinação da dose de injeção de permanganato, tendo-se em vista que aproximadamente 99% da dose de injeção calculada para a remediação do teste piloto foi proveniente do NOD ao invés da demanda estequiométrica para a neutralização dos contaminantes presentes.

Os resultados das campanhas de monitoramento da água subterrânea para metais e os procedimentos utilizados durante a aplicação do projeto de ISCO sugerem que não houve impactos adversos na água subterrânea com relação ao teor de metais após a injeção de permanganato.

Os dados obtidos na 3ª e 4ª campanha de monitoramento sugerem que a mobilidade do PCE e seus subprodutos de degradação natural em subsuperfície pode ter sido incrementada em função de um eventual abatimento do teor de carbono orgânico presente no solo, limitando a capacidade da formação geológica em adsorver estes contaminantes e retardar a sua velocidade de migração.

Os testes de tratabilidade de água realizados confirmaram a viabilidade do permanganato de potássio para a destruição do PCE e seus subprodutos de degradação natural, onde uma solução concentrada de 5% de permanganato de potássio possibilitou a destruição de aproximadamente 100% dos contaminantes presentes em uma amostra de água representativa da área de estudo.

O teste piloto de ISCO foi realizado em uma área localizada aproximadamente 90 metros a jusante da área fonte de contaminação primária. Vale ressaltar que o volume de tratamento do aquífero projetado para a realização do teste piloto foi de aproximadamente 20000 m³ e que a massa de permanganato injetada em subsuperfície correspondeu a aproximadamente 20% da dose de injeção calculada em projeto.

Os resultados obtidos no teste piloto de oxidação química *in situ* (ISCO) confirmaram a eficiência do uso desta tecnologia de remediação para a destruição do composto PCE e seus subprodutos de degradação natural em subsuperfície. A aplicação de 2950 kg de permanganato em subsuperfície através da injeção de uma solução de 6% de permanganato em 4 poços de injeção possibilitou a destruição de aproximadamente 70% das concentrações de PCE e seus subprodutos de degradação natural nos poços de monitoramento localizados na área do teste piloto.

Este fato ratifica o sucesso obtido no teste piloto realizado onde 20% da dose teórica de projeto conseguiu promover a destruição de aproximadamente 70% das concentrações dos compostos de interesse (PCE e subprodutos de degradação natural) na área de estudo.

Com base nos resultados obtidos durante a realização do teste piloto de ISCO podem ser promovidas as seguintes recomendações:

- Procurar minimizar a concentração de injeção da solução de permanganato. Este fato associado à compra de um permanganato com baixo teor de impurezas na forma de metais, como o RemoxTM utilizado no teste piloto, deve eliminar uma potencial geração de impactos em subsuperfície com relação ao teor de metais em fase dissolvida;
- Realizar medições do pH da água subterrânea antes e após adição de permanganato de modo a se comprovar que as faixas de pH geradas no processo de ISCO estão acima de 3,5, e portanto o dióxido de manganês é formado em detrimento do Mn²⁺. No entanto, vale ressaltar que mesmo que ocorra formação de Mn²⁺ em função de um pH bastante ácido (pH < 3,5) o permanganato presente em solução promove a sua oxidação para o dióxido de manganês;
- Aumentar a duração dos testes de tratabilidade do solo com o permanganato de potássio de modo a promover valores de NOD mais próximos para uma

mesma amostra de solo independentemente da concentração de permanganato utilizada;

- Aumentar a duração dos testes de tratabilidade de água com permanganato de modo a permitir a destruição total do teor de PCE presente na amostra de água subterrânea, ou seja não permitir que o mesmo seja detectado nas análises laboratoriais ao final do teste realizado; e
- Promover o projeto de ISCO na área fonte de contaminação de modo a se maximizar a massa de contaminantes a ser removida em subsuperfície e minimizar eventuais efeitos adversos provenientes de uma maior mobilidade dos contaminantes pela redução da fração de carbono orgânico presente no solo.

9.0 Referências bibliográficas

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1997) – Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem – NBR 13895. Rio de Janeiro, 21 p.
- AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (1991) – *Guidance Manual for Compliance with the filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems Using Surface Water Sources*.
- BROWN, R.A. e ROBINSON, D. (2004) – *Response to naturally occurring organic material: permanganate versus persulfate. Proc. From the 4th International Conf. on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Batelle Monterey, Ca.*
- CARUS – CARUS CORPORATION – *Potassium Permanganate*. Disponível em: <<http://www.caruscorporation.com/isco/Documents/Fact%20Sheet%20RemOx%20S-F.pdf>>. Acesso em 18 out. de 2007.
- CAVÉ, L. et al. (2007) – *Electrical Monitoring of In Situ Chemical Oxidation by Permanganate. Groundwater Monitoring and Remediation 27, no 2, Spring 2007, pages 77- 84.*
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (2001) – Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 247 p.
- CHEMFINDER. *Potassium Permanganate*. Disponível em: <<http://chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp>>. Acesso em 24 nov. de 2007.
- CHEMFINDER. *Tetrachloroethene*. Disponível em: <<http://chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp>>. Acesso em 24 nov. de 2007.
- CLEARY, R.W. (1991) - Qualidade das Águas Subterrâneas. In: PORTO et al. Hidrologia Ambiental. EDUSP, São Paulo, p. 211-293.
- CPRM – Companhia de Recursos Minerais (1999) – Mapa Geológico do Estado de São Paulo.

- CRC. (1990) – Handbook of Chemistry and Physics, seventy-first edition. D.L. Lide (editor). CRC Press, Boca Raton, FL.
- DOMENICO, P. A. e SCHWARTZ F. W (1998) – *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 506p.
- DRF - DUTCH REFERENCE FRAMEWORK (2000) - ANNEX A: *Target values, soil remediation intervention values and indicative levels for serious contamination*, 51 p.
- FETTER, C.W. (1994) - *Applied Hydrogeology*. Merrill Publishing Company, Upper Saddle River, New Jersey, 691 p.
- HONNING, J. et al. (2007) – *Quantification of potassium permanganate consumption and PCE oxidation in subsurface materials*. *Journal of Contaminant Hydrology* 90, 2007, 221-239.
- HOOD, E. D. et al. (2000) – *Experimental determination of the Kinetic rate law for the oxidation of perchloroethene by potassium permanganate*. *Chemosphere* 40, 1383-1388.
- HUANG, K. et al. (2001) – *Kinetics and mechanism of oxidation of tetrachloroethene with permanganate*. Elsevier Science Ltd, Storrs, 825 p.
- HVORSLEV, M. J. (1951) – *Time lag and soil permeability in ground water observations*. U.S. Army Corps of Engineers Water way Experimentation Station, Bulletin 36.
- ISHIMINE, V. (2002) – Avaliação Hidrogeológica e Hidrogeoquímica em Área Contaminada por Manganês na Região de Suzano – SP. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- MASSAD, F. (2003) – Obras de terra: curso básico de geotecnia. Oficina de Textos, São Paulo, 170 p.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE (2004) - Portaria n. 518, Brasil.
- MORRISON, R. e BOYD, R. (1995) – Química orgânica. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1639 p.
- OTTEN, A. et al. (1997) - *In Situ Soil Remediation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 116p.
- PANKOW, J. F. e CHERRY, J. A. (1996) - *Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater*. Waterloo Press, Portland, 522p.
- POLITI, E. (1986) - Química: curso completo. Ed. Moderna, São Paulo, 454 p.

- RUSSELL, J.B. (1981) - Química geral. McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, 897 p.
- SEOL, Y. e SCHWARTZ, F. W. (2000) – *Phase-transfer catalyst applied to oxidation of nonaqueous phase trichloroethylene by potassium permanganate. Journal of Contaminant Hydrology 44, 2000, pages 185- 201.*
- SYRRES - SYRACUSE RESEARCH – *Potassium Permanganate*. Disponível em: <<http://esc.syrres.com/interkow/webprop.exe?CAS=7722-64-7>>. Acesso em 31 mai. 08.
- SUTHERSAN, S.S. (1996) - *Remediation engineering*. Lewis Publishers, New York, 362p.
- TEIXEIRA, W. et al. (2000) – Decifrando a Terra. Oficina de Textos, São Paulo, 557 p.
- YAN, Y. E. et al. (1999) – *Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate. Journal of Contaminant Hydrology 37, 1999, pages 343-365.*
- UNIVERSIDADE DE OSLO – *Capillary Flow in a Tube*. Disponível em: <<http://www.fys.uio.no/~eaker/thesis/node11.html>>. Acesso 31 mai. 2008.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1998) *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater*.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1995) - *Region IX Preliminary Remediation Goals (PRGs)*.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - *Technology Transfer Network Air Toxics Web Site*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/tet-ethy.html>>. Acesso 31 mai. 2008.
- UFSM – Universidade Federal de Santa Maria - Química Orgânica. Disponível em: <http://www.ufsm.br/quimica_organica/>. Acesso 31 mai. 2008.
- WIKIPEDIA – *The Free Encyclopedia – Potassium Permanganate*. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_permanganate>. Acesso 31 mai. 2008.

Anexo I – Figuras

Figura 1 - Perfil do poço de injeção INJ-01

Figura 2 – Mapa Potenciométrico

LEGENDA

- Material de aterro
- Silte arenoso vermelho
- Silte arenoso cinza
- Embasamento Rochoso

FIGURA 01 - Perfil do Poço de Injeção INJ-01

ESCALA 1:1000

- LEGENDA**
- (778) CARGA HIDRÁULICA
 - LINHA DE FLUXO
 - LINHA EQUIPOTENCIAL
 - POÇOS DE INJEÇÃO
 - POÇOS DE MONITORAMENTO

FIGURA 02 - Mapa Potenciométrico

Anexo II – Resultados do *Aquifer Test*

Teste Hidráulico Nº 1 - Poço MW-10

Teste Hidráulico Nº 2 - Poço MW-14

Teste Hidráulico Nº 3 - Poço MW-15

Teste Hidráulico Nº 4 - Poço MW-16

Waterloo Hydrogeologic 180 Columbia St. W. Waterloo, Ontario, Canada ph.(519)746-1798	slug/bail test analysis HVORSLEV's method	Date: 31.05.2008	Page 1
		Project: USP Mestrado	
		Evaluated by: Berg	
Slug Test No.		Test conducted on: 30.10.03	
MW-15

Hydraulic conductivity [cm/s]: 3,09 x 10⁻⁵

[illegible]

Waterloo Hydrogeologic 180 Columbia St. W. Waterloo, Ontario, Canada ph.(519)746-1798	slug/bail test analysis HVORSLEV's method	Date: 31.05.2008	Page 1
		Project: USP Mestrado	
		Evaluated by: Berg	
Slug Test No.		Test conducted on: 30/10/03	
MW-14

Hydraulic conductivity [cm/s]: $2,55 \times 10^{-5}$

MW-14

[illegible]

Waterloo Hydrogeologic 180 Columbia St. W. Waterloo, Ontario, Canada ph.(519)746-1798	slug/bail test analysis HVORSLEV's method	Date: 31.05.2008	Page 1
		Project: USP Mestrado	
		Evaluated by: Berg	
Slug Test No.		Test conducted on: 05.11.2003	
MW-10

Hydraulic conductivity [cm/s]: $9,26 \times 10^{-5}$

Waterloo Hydrogeologic 180 Columbia St. W. Waterloo, Ontario, Canada ph.(519)746-1798	slug/bail test analysis HVORSLEV's method	Date: 31.05.2008	Page 1
		Project: USP Mestrado	
		Evaluated by: Berg	
Slug Test No.		Test conducted on: 30.10.03	
MW-16			

--

MW-16

[illegible]

Anexo III – Tabelas

Tabela 1 – Concentrações de PCE e subprodutos de degradação natural (ug/L) -
1ª Campanha / Janeiro de 2005

Tabela 2 – Solubilidade efetiva do PCE e dos seus subprodutos de degradação
natural (ug/L)

Tabela 3 – Concentrações de metais (mg/L) - 1ª Campanha / Janeiro de 2005

Tabela 4 – Demanda estequiométrica do permanganato (g)

Tabela 5 – Concentrações de Metais (mg/L) em soluções de KMnO_4 (6,00% e
0,50%)

Tabela 6 – concentração de permanganato nos poços de monitoramento (mg/L)

Tabela 7 – Concentrações de metais (mg/L) - 2ª Campanha / Abril de 2005

Tabela 8 – Concentrações de metais (mg/L) - 3ª Campanha / Junho de 2005

Tabela 9 – Concentrações de metais (mg/L) - 4ª Campanha / Setembro de 2005

Tabela 10 – Concentrações de PCE e subprodutos de degradação natural (ug/L) -
2ª Campanha / Abril de 2005

Tabela 11 – Concentrações de PCE e subprodutos de degradação natural (ug/L) -
3ª Campanha / Junho de 2005

Tabela 12 – Concentrações de PCE e subprodutos de degradação natural (ug/L) -
4ª Campanha / Setembro de 2005

Tabela 13 – Concentrações médias de PCE e subprodutos de degradação natural
(ug/L) – 1ª a 4ª Campanha.

1ª Campanha - Amostragem de Linha de Base - Janeiro de 2005

Tabela 1 – Concentrações de PCE e subprodutos de degradação natural (ug/L)

Compostos	MW-03 12/01/05	MW-04 12/01/05	MW-09 12/01/05	MW-14 12/01/05	MW-32 14/01/05	MW-33 19/01/05	INJ-01 12/01/05	INJ-02 11/01/05	INJ-03 14/01/05	INJ-04 12/01/05	Média
Cloreto de vinila	<5	<5	255	<5	133	<5	<5	<5	339	117	84
1,1-Dicloroetano	121	<5	1414	18	779	825	197	<5	1892	363	561
trans-1,2-Dicloroetano	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
cis-1,2-Dicloroetano	36	<5	2074	13	1232	642	68	729	3158	315	827
Tricloroetano	134	<5	5082	29	2650	2595	206	<5	6560	331	1759
Tetracloroetano	1030	<5	2688	31	1304	1560	976	2847	3394	476	1431
Total de VOCs	1321	<5	11513	91	6098	5622	1447	3576	15343	1602	4661

Tabela 2 – Solubilidade Efetiva do PCE e dos seus subprodutos de degradação natural (ug/L)

Composto	Concentração (ug/L) *	Solubilidade Total (mg/L) **	Massa Molar (g/mol) **	Número de Mols (n)	Fração Molar (X)	Solubilidade Efetiva (ug/L)
PCE	3394	200	165,80	2,05E-05	16,01%	32025
TCE	6560	1100	131,50	4,99E-05	39,02%	429236
1,1 DCE	1892	3350	97,00	1,95E-05	15,26%	511116
cis 1,2 DCE	3158	3500	97,00	3,26E-05	25,47%	891321
Cloreto de Vinila	339	1100	62,50	5,42E-06	4,24%	46670
Totais	15343	-	-	1,28E-04	100%	

Notas:

* Concentrações do poço INJ-03 em Jan/2005

** Fonte: Pankow e Cherry (1996) e Otten et al. (1997)

n = Concentração (g/L) / Massa Molar (g/mol)

X = n / Σ n

Solubilidade Efetiva (ug/l) = X (%) x Solubilidade Total (ug/l)

1ª Campanha - Amostragem de Linha de Base - Janeiro de 2005

Tabela 3 – Concentrações de Metais (mg/L)

Compostos	MW-03	MW-04	MW-09	MW-14	MW-32	MW-33	INJ-01	INJ-02	INJ-03	INJ-04
Antimônio	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Arsênio	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Berílio	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cádmio	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Chumbo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cobre	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo Hexavalente	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cromo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mercurio	<0,001	<0,001	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Níquel	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Prata	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Selênio	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Tálio	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zinco	<0,05	0,09	0,08	0,07	0,07	0,08	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Tabela 4 – Demanda Estequiométrica de Permanganato (g)

Composto	Concentração Média na água (mg/m³)	Massa de contaminates na água (gramas)	Koc (mL/g)*	Kd (mL/g)	Concentração Média no solo(mg/kg)	Massa de contaminates no solo (gramas)	Massa Total de Contaminantes (gramas)	Demanda Estequiométrica de Permanganato (gramas) **	Massa de Permanganato (gramas)
PCE	1431	2862	364	0,1456	0,2084	1667	4529	1,27	5752
TCE	1759	3518	126	0,0504	0,0887	709	4227	2,40	10145
1,1 DCE	561	1122	65	0,026	0,0146	117	1239	4,34	5376
cis 1,2 DCE	827	1654	86	0,0344	0,0284	228	1882	4,34	8166
trans 1,2 DCE	0	0	59	0,0236	0,0000	0	0	4,34	0
cloreto de vinila	84	168	10	0,004	0,0003	3	171	8,42	1437
Total	4662	9324				2723	12047	-	30876

Notas:

Massa na Água (gramas) = Concentração na Água (mg/m³) x Volume Água (2000 m³) x (1g/ 1000mg)

* Fonte: Pankow e Cherry (1996) e Otten et al. (1997)

Kd = Koc x Foc (0,04%)

Concentração no solo (mg/kg)= Kd (mL/g) x Cw (mg/m³) x (1m³/10⁶ mL) x (10³ g/ 1kg)

Massa no solo (g) = Concentração no solo (mg/kg) x Peso solo (8000 t) x (1000kg/1t) x (1g/1000mg)

** vide tabela 11

Tabela 5 – Concentrações Teóricas de Metais (mg/L) em soluções de KMnO4 (6,00% e 0,50%)

				Solução KMnO4 (%)	6,00%	Solução KMnO4 (%)	0,50%
Concentração Sólidos (mg/kg)			CETESB Valor de Referência Água Subterrânea (mg/L)	Concentração na Solução (mg/L)			
Elemento	Remox (Máximas concentrações mg/kg)	Concentrações Analisadas (mg/kg) - Janeiro de 2005		RemOx	amostra de Janeiro 2005	Remox	amostra de Janeiro 2005
Alumínio (Al)	80	0,84	0,200	4,8	0,050	0,4	0,004
Antimônio (Sb)	1	-	0,005	0,06	-	0,005	-
Arsênio (Ar)	4	2,04	0,010	0,24	0,122	0,02	0,010
Bário (Ba)	15	-	0,700	0,9	-	0,075	-
Berílio (Be)	0,5	-	-	0,03	-	0,0025	-
Cadmio (Cd)	0,1	-	0,005	0,006	-	0,0005	-
Cromo (Cr)	7,5	1,12	0,050	0,45	0,067	0,0375	0,006
Cobre (Cu)	2	-	2,000	0,12	-	0,01	-
Ferro (Fe)	15	-	0,300	0,9	-	0,075	-
Chumbo (Pb)	1	-	0,010	0,06	-	0,005	-
Mercurio (Hg)	0,05	-	0,001	0,003	-	0,00025	-
Níquel (Ni)	0,25	-	0,020	0,015	-	0,00125	-
Selenio (Se)	1	-	0,010	0,06	-	0,005	-
Prata (Ag)	0,25	-	0,050	0,015	-	0,00125	-
Sódio (Na)	500	-	-	30	-	2,5	-
Tálio (Tl)	5	-	-	0,3	-	0,025	-
Zinco (Zn)	6	-	5,000	0,36	-	0,03	-

Tabela 6 - Concentração de Permanganato nos poços de Monitoramento(mg/L)

Identificação do Poço	Distância ao poço de injeção mais próximo	Inspeção Inicial (Linha de Base)	Período de Injeção de Permanganato de Potássio (14/Fev/05 - 04/Mar/05)				Dias após o Término da Injeção de Permanganato											
							5	12	19	32	33	46	62	76	90	125	158	185
	(metros)	11/02/05	14/02/05	15/02/05	02/03/05	04/03/05	09/03/05	16/03/05	23/03/05	05/04/05	06/04/05	19/04/05	05/05/05	19/05/05	02/06/05	07/07/05	09/08/05	05/09/05
Poços de Injeção																		
INJ-1	24m até INJ-02	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	100	33	86	58	104	58	63	33	19	< 1.0	< 1.0
INJ-2	20m até INJ-03	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	132	9	8	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
INJ-3	20m até INJ-04	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	350	194	134	289	420	1.200	210	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
INJ-4	20m até INJ-03	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	314	172	74	410	139	9	11	7	< 1.0	< 1.0	< 1.0
Poços de Monitoramento																		
Monitoramento dos Poços à Jusante																		
MW-09	6,5m até INJ03	N.R.	N.R.	251,0	364,0	14.200,0	9.800,0	2,2	24,0	114,0	184,0	174,0	1.600,0	430,0	340,0	3,4	290,0	15,9
MW-32	15m até INJ03	N.R.	N.R.	< 1	< 1	< 1	2,3	5,3	9,1	28,1	33,0	32,0	270,0	250,0	94,3	40,1	< 1.0	< 1.0
MW-33	28m até INJ02	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	< 1.0	59,8	24,0	5,9	< 1.0	16,6	< 1.0	< 1.0	< 1.0
MW-14	65m até INJ02	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
Monitoramento de Poços Laterais e à Montante																		
MW-03	8,5 até INJ01	N.R.	N.R.	< 1.0	< 1.0	1,1	< 1.0	1,5	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
MW-04	30m até INJ04	N.R.	N.R.	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0

250	Concentrações de permanganato (mg/L)
N.R.	Análise Laboratorial Não Realizada / cor não identificada

2ª Campanha - Amostragem de Abril de 2005 (1 mês após a injeção de Permanganato)

Tabela 7 – Concentrações de Metais (mg/L)

Compostos	CETESB	MW-03	MW-04	MW-14
	Água Subt.(mg/L)			
	Intervenção	6/4/2005	6/4/2005	6/4/2005
Antimônio	0,005	<0,005	<0,005	0,02
Arsênio	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Berílio	-	<0,05	<0,05	<0,05
Cádmio	0,005	<0,001	<0,001	<0,001
Chumbo	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cobre	2	<0,01	<0,01	<0,01
Cromo Hexavalente	0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo	0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Mercúrio	0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Níquel	0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Prata	0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Selênio	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Tálio	-	<0,05	<0,05	<0,05
Zinco	5	<0,05	<0,05	<0,05

3ª Campanha - Amostragem de Junho de 2005 (3 meses após a injeção de permanganato)

Tabela 8 – Concentrações de Metais (mg/L)

Compostos	CETESB	MW-03	MW-04	MW-14	INJ-02
	Água Subt.(mg/L)				
	Intervenção	2/6/2005	2/6/2005	2/6/2005	2/6/2005
Antimônio	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Arsênio	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Berílio	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cádmio	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Chumbo	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cobre	2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo Hexavalente	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo	0,05	<0,05	0,12	<0,05	<0,05
Mercúrio	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Níquel	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Prata	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Selênio	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Tálio	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Zinco	5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

4ª Campanha - Amostragem de Setembro de 2005 (6 meses após a injeção)

Tabela 9 – Concentrações de Metais (mg/L)

Compostos	CETESB	MW-03	MW-04	MW-14
	Água Subt.(mg/L)			
	Intervenção	9/9/2005	9/9/2005	9/9/2005
Antimônio	0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Arsênio	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Berílio	-	<0,01	<0,01	<0,01
Cádmio	0,005	<0,001	<0,001	<0,001
Chumbo	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cobre	2	<0,01	<0,01	<0,01
Cromo Hexavalente	0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Cromo	0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Mercúrio	0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Níquel	0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Prata	0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Selênio	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Tálio	-	<0,01	<0,01	<0,01
Zinco	5	<0,01	<0,01	<0,01

2ª Campanha - Amostragem de Abril de 2005 (1 mês após a injeção de Permanganato)

Tabela 10 – Concentrações de PCE e subprodutos de degradação natural (ug/L)

Compostos	MW-03 06/04/05	MW-04 06/04/05	MW-09 06/04/05	MW-14 06/04/05	MW-32 06/04/05	MW-33 06/04/05	INJ-01 06/04/05	INJ-02 06/04/05	INJ-03 06/04/05	INJ-04 06/04/05	Média
Cloreto de vinila	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
1,1-Dicloroeteno	220	<5	<5	195	<5	<5	<5	1175	<5	<5	159
trans-1,2-Dicloroeteno	40	<5	<5	115	<5	<5	<5	700	<5	<5	86
cis-1,2-Dicloroeteno	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Tricloroeteno	240	<5	<5	410	<5	7	<5	4850	<5	<5	551
Tetracloroeteno	1880	7	<5	310	<5	190	75	2800	21	<5	528
Total	2380	7	0	1030	0	197	75	9525	21	0	1324

3ª Campanha - Amostragem de Junho de 2005 (3 meses após a injeção de permanganato)

Tabela 11 – Concentrações de PCE e subprodutos de degradação natural (ug/L)

Compostos	MW-03 02/06/05	MW-04 02/06/05	MW-09 02/06/05	MW-14 02/06/05	MW-32 02/06/05	MW-33 02/06/05	INJ-01 02/06/05	INJ-02 02/06/05	INJ-03 02/06/05	INJ-04 02/06/05	Média
Cloreto de vinila	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	39	285	<5	32
1,1-Dicloroeteno	153	<5	<5	150	<5	<5	<5	3250	5100	21	867
trans-1,2-Dicloroeteno	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	31	78	<5	11
cis-1,2-Dicloroeteno	40	<5	<5	89	<5	<5	<5	850	7200	89	827
Tricloroeteno	156	<5	<5	273	45	<5	<5	6050	10500	110	1713
Tetracloroeteno	1575	5	41	222	940	530	330	5100	10500	565	1981
Total	1924	5	41	734	985	530	330	15320	33663	785	5432

4ª Campanha - Amostragem de Setembro de 2005 (6 meses após a injeção)

Tabela 12– Concentrações de PCE e subprodutos de degradação natural (ug/L)

Compostos	MW-03 09/09/05	MW-04 09/09/05	MW-09 09/09/05	MW-14 09/09/05	MW-32 09/09/05	MW-33 09/09/05	INJ-01 09/09/05	INJ-02 09/09/05	INJ-03 09/09/05	INJ-04 09/09/05	Média
Cloreto de vinila	<5	<5	<5	<5	13	<5	<5	49	365	95	52
1,1-Dicloroeteno	169	<5	<5	335	2444	196	143	2840	5950	980	1306
trans-1,2-Dicloroeteno	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	13	72	<5	9
cis-1,2-Dicloroeteno	42	<5	<5	140	1062	83	36	756	10950	1178	1425
Tricloroeteno	158	<5	<5	445	3960	900	113	3990	29800	542	3991
Tetracloroeteno	1868	<5	371	380	2020	2940	610	3560	8800	781	2133
Total	2237	0	371	1300	9499	4119	902	11208	55937	3576	8915

Tabela 13 – Concentrações Médias de PCE e subprodutos de degradação natural (ug/L) - 1ª a 4ª Campanha

Compostos	Valores Médios (1ª Campanha)	Valores Médios (2ª Campanha)	Valores Médios (3ª Campanha)	Valores Médios (4ª Campanha)	% de remoção das concentrações entre a 1ª e a 2ª Campanha	% de incremento nas concentrações entre a 1ª e a 4ª Campanha
Cloreto de vinila	84	0	32	52	100,00%	-38,10%
1,1-Dicloroeteno	561	159	867	1306	71,66%	132,80%
trans-1,2-Dicloroeteno	0	86	11	9	-	-
cis-1,2-Dicloroeteno	827	0	827	1425	100,00%	72,31%
Tricloroeteno	1759	551	1713	3991	68,68%	126,89%
Tetracloroeteno	1431	528	1981	2133	63,10%	49,06%
Total de VOCs	4662	1324	5431	8916	71,60%	91,25%