

# LIXIVIAÇÃO DE NAFTALENO EM SOLOS URBANOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE, PE<sup>(1)</sup>

André Inácio do Carmo<sup>(2)</sup>, Antônio Celso Dantas Antonino<sup>(3)</sup>, Jean Manuel Fonseca Martins<sup>(4)</sup>, Valdinete Lins da Silva<sup>(5)</sup>, Marie Christine Morel<sup>(6)</sup> & Jean Paul Gaudet<sup>(7)</sup>

## RESUMO

Os principais atributos edáficos relacionados com a lixiviação de naftaleno nos solos consistem na granulometria, no teor de matéria orgânica e na composição mineralógica das frações silte e argila. Este trabalho objetivou determinar os valores da dispersão e do retardamento do naftaleno em amostras de solos coletadas nas proximidades de tanques de armazenamento de combustíveis localizados em Recife, PE. Os experimentos de lixiviação foram realizados em colunas contendo amostras deformadas e foram modelados usando a equação de convecção-dispersão, que foi ajustada aos dados experimentais com o emprego do *software* CXTFIT 2.0. Os resultados indicaram que solos arenosos oferecem menor resistência à lixiviação de naftaleno e que a presença de goethita, juntamente com a matéria orgânica, é possivelmente o principal fator responsável pelo retardamento do transporte desse composto no conjunto de amostras estudadas.

**Termos de indexação:** parâmetros hidrodispersivos, curva de lixiviação, modelo CDE, fator de retardamento, contaminação ambiental.

- 
- <sup>(1)</sup> Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, Bolsista da FACEPE. Recebido para publicação em 2 de agosto de 2012 e aprovado em 24 de junho de 2013.
- <sup>(2)</sup> Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, PROTEN-UFPE. E-mail: andreinaciocarmo@yahoo.com.br
- <sup>(3)</sup> Professor Associado, Departamento de Energia Nuclear, UFPE. Av. Prof. Luiz Freire 1000, Cid. Universitária. CEP 50740-540 Recife (PE). Bolsista do CNPq. E-mail: acda@ufpe.br
- <sup>(4)</sup> Pesquisador CNRS, Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, LTHE-CNRS, Université Grenoble I, Cedex 09, França. E-mail: jean.martins@ujf-grenoble.fr
- <sup>(5)</sup> Professora Titular, Departamento de Engenharia Química, UFPE. Bolsista do CNPq. E-mail: leaq\_val@yahoo.com.br
- <sup>(6)</sup> Professora Associada CNAM Paris, STI Department, 292 Rue Saint Martin 75141 Paris Cedex 03 e Université Grenoble 1, Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, LTHE-INPG, Grenoble 1, Cedex 09, França. E-mail: marie-christine.morel@ujf-grenoble.fr
- <sup>(7)</sup> Pesquisador Université Grenoble, Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, LTHE-CNRS, Université Grenoble I, Cedex 09, França. E-mail: jean-paul.gaudet@ujf-grenoble.fr

## **SUMMARY: LEACHING TRANSPORT OF NAPHTHALENE IN URBAN SOILS FROM THE METROPOLITAN REGION OF RECIFE, PE**

*The main soil properties related to the leaching of naphthalene in soils are particle size, organic matter content and the mineralogical composition of silt and clay fractions. The aim of this study was to evaluate naphthalene reactive transfer in soil columns determined by the dispersion and retardation of naphthalene in soil samples collected from the surroundings of fuel storage tanks in Recife, Brazil. Leaching experiments were carried out in columns containing disturbed soils and were modeled using the convection-dispersion equation, which was adjusted to the experimental data with the CXTFIT software 2.0. The results indicated that sandy soils offer less resistance to leaching of naphthalene and that the presence of goethite, together with organic matter appeared to be the main factors responsible for the retardation of naphthalene transport in the studied samples.*

*Index terms: hydrodispersive parameters, leaching curves, model CDE, retardation factor, environmental contamination.*

## **INTRODUÇÃO**

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

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

Os HPAs são introduzidos no ambiente por meio de várias rotas e estão presentes em vários ambientes, como atmosfera (Qi et al., 2001), água (Zhou & Maskaoui, 2003), solos (Mielke et al., 2001) e sedimentos (McCready et al., 2000). Esses compostos são derivados principalmente da combustão incompleta de combustíveis fósseis, da queima da vegetação e de outros materiais orgânicos.

Nos centros urbanos, grandes quantidades de HPAs solúveis em água, como o naftaleno, podem ser transportados em direção ao lençol freático, promovendo a contaminação e deterioração dos aquíferos subterrâneos (Smith et al., 2003). Ainda são poucas as pesquisas sobre o transporte desse contaminante em solos urbanos (Lee et al., 2002; Motelay-Massei et al., 2004; Schwarz et al., 2011), sendo este estudo de fundamental importância para o entendimento dos processos e dos mecanismos físicos envolvidos no transporte do naftaleno nesses solos, com o intuito de prevenir a contaminação dos aquíferos subterrâneos existentes.

O naftaleno é um hidrocarboneto aromático policíclico, presente na composição química dos derivados de petróleo, especialmente na gasolina e no

diesel. É utilizado comercialmente como matéria-prima de produtos utilizados na fabricação de cloreto de polivinila (PVC) e inseticidas. As características químicas do naftaleno são: massa molecular de 128 g mol<sup>-1</sup>, fórmula molecular C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, ponto de fusão 80,35 °C, ponto de ebulição 218 °C, densidade de 1,16 g mL<sup>-1</sup> e solubilidade em água de 31,7 mg L<sup>-1</sup>.

Este trabalho objetivou avaliar o transporte do naftaleno e HPA de maior solubilidade em água, em três solos contrastantes, localizados próximos aos tanques de armazenamento de combustíveis situados em Recife, PE.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Solos**

As amostras de solos foram coletadas em dois sítios na cidade de Recife, PE, que, segundo a classificação de Köppen, apresenta clima tropical. A precipitação pluvial anual local de 1.500 mm é concentrada principalmente no outono e inverno e a temperatura média anual é de 25 °C (Andrade, 2007).

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

As amostras de solo foram coletadas na profundidade de 0-20 cm para os sítios 1 e 2 (camada A) e na profundidade de 20-80 cm para o sítio 2 (camada B), secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm. Em seguida, procedeu-se à caracterização granulométrica dessas, empregando-se o método da pipeta (Loveland & Whalley, 1991). As análises químicas e eletroquímicas consistiram nas determinações quantitativas de pH em água e em KCl, condutividade elétrica do extrato de saturação, carbono

oxidável,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{H+Al}$ , a partir dos quais foram calculadas: soma de bases, capacidade de troca de cátions (CTC potencial), percentual de saturação por bases e percentual de sódio trocável (Embrapa, 1997).

A composição mineralógica da fração argila foi avaliada por meio de um difratômetro de raio-X Shimadzu XRD 6000, operando a uma tensão de 40 kv, com corrente de 20 mA, radiação  $\text{K}\alpha$ , anodo de cobre (Cu) e com monocromador de grafite. As amostras foram preparadas e analisadas na forma de pó (não orientadas), empregando um intervalo de varredura de  $5$  a  $70^\circ 2\theta$  e velocidade de  $1,5^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ . As amostras de argila foram saturadas tanto com KCl a  $25^\circ\text{C}$  e aquecidas a  $550^\circ\text{C}$  (amostras K25 e K550) quanto com  $\text{MgCl}_2$  (amostra Mg). As argilas foram também analisadas na forma de esfregaço sobre lâminas de vidro (amostras orientadas), com amplitude de varredura entre  $3$  e  $35^\circ 2\theta$  e velocidade de registro de  $1,5^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$  (Jackson et al., 1986).

### Procedimento experimental

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

O acondicionamento do solo na coluna foi feito em camadas de aproximadamente 1 cm, levemente compactadas até que atingisse a massa específica aparente encontrada no campo para cada solo. Após a montagem, as colunas foram saturadas, no sentido ascendente delas, com solução iônica de  $\text{CaCl}_2$  na concentração de  $5,5 \text{ g L}^{-1}$ , próxima à da solução do solo, para que os colóides das amostras de solo não sofressem desestabilização, comprometendo a permeabilidade em razão da diminuição da força iônica (Johnson et al., 1996). O volume da solução de  $\text{CaCl}_2$  utilizado para saturação das colunas, até a formação de uma fina lâmina de água no topo dessas, foi utilizado como volume de poros ( $V_0$ ).

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

O soluto tende a se difundir ao mesmo tempo em que se infiltra a velocidades variáveis, por meio dos poros do solo, originando a formação de uma

zona de mistura característica do estado de dispersão do soluto.

Monitorou-se a progressão do avanço do soluto, medindo-se a concentração  $C$  do efluente no curso do tempo. A evolução da razão  $C/C_0$  em razão do número de volumes de poros do efluente coletado ( $V/V_0$ ) forneceu a curva de eluição do soluto.

Nos ensaios com KBr para definição dos parâmetros hidrodinâmicos e hidrodispersivos dos três solos, foram utilizadas as vazões de 0,2; 0,45; e  $0,7 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , enquanto nos ensaios para determinação da reatividade do naftaleno nesses solos, utilizaram-se apenas a vazão de  $0,45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (correspondente a uma precipitação pluvial média de  $55 \text{ mm h}^{-1}$  na Região Metropolitana do Recife, PE) e a concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de naftaleno, correspondente a aproximadamente 63 % da solubilidade máxima em água para evitar erros por precipitação desse composto.

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

A solução-estoque de naftaleno foi preparada a partir da pesagem de 100 mg de naftaleno sólido, com 99,8 % de pureza, obtido da Sigma Aldrich (França), em uma balança de precisão, sendo em seguida diluída em 100 mL de metanol, em virtude da sua baixa solubilidade em água, obtendo-se uma solução final de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . Após a dissolução em metanol, 20 mL da solução de naftaleno a  $1 \text{ g L}^{-1}$  foi transferida para um balão de 1.000 mL, obtendo-se uma solução-estoque com concentração final de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

A quantificação do naftaleno foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando o método descrito por Martins & Mermoud (1998). Foi utilizado um cromatógrafo, modelo Shimadzu 2000, no Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE) na cidade de Grenoble, França. As amostras do efluente foram centrifugadas a 5.000 rpm por 10 min. Em seguida, realizou-se a análise quantitativa do sobrenadante ( $10 \mu\text{L}$ ), usando uma coluna C18 (Supelco,  $25 \text{ cm} \times 4,6 \text{ mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ), operando com a seguinte condição cromatográfica: 90 % metanol e 10 % água, vazão de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  e detecção a 267 nm.

Os valores de concentração relativa ( $C/C_0$ ) e de seus respectivos valores de número de volume de poros foram submetidos ao *software* CXTFIT 2.0 (Parker & van Genuchten, 1984) para a resolução numérica do modelo de convecção-dispersão, cuja equação diferencial parcial é dada por:

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

em que  $C$  é a concentração do soluto expressa em massa de soluto por volume de solução [ $\text{M L}^{-3}$ ];  $z$ , a coordenada espacial [L];  $t$ , o tempo [T];  $P$ , o número de Peclet [1]; e  $R$ , o fator de retardamento [1].

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

- Condição inicial:

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

- Condição de contorno inferior:

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

- Condição de contorno superior:

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

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

### Caracterização dos solos

No quadro 1, encontram-se as caracterizações granulométrica e mineralógica dos três solos, bem como a classificação textural desses, de acordo com Embrapa, 1997.

De acordo com os resultados da análise granulométrica do solo do sítio 1 (Quadro 1), constatou-se que esse classifica-se como Franco-arenoso (denominado de Franco-arenoso 1).

Os solos localizados no sítio 2 (camadas A e B) apresentaram grande diferença na textura, sendo a amostra da camada A classificada como Franco-arenoso (denominado de Franco-arenoso 2) e a da camada B, como Franco-argilossiltoso.

Pela diferença entre o pH em KCl e em água (Quadro 2), verificou-se que a carga líquida em todas as amostras é negativa, condizente com a mineralogia

dos solos Franco-arenoso 1 e Franco-argilossiltoso, visto que a maioria dos minerais encontrada nessas amostras é do tipo 2:1 expansivo, como a esmectita e a vermiculita.

É importante ressaltar que essas amostras com minerais 2:1 expansivos, apesar de possuírem carga permanente negativa, apresentaram baixa capacidade de troca de cátions, como observado no quadro 2. Já o solo Franco-arenoso 2, por apresentar minerais do tipo 1:1, evidenciou baixa CTC advinda principalmente de cargas negativas de caráter variável.

Observou-se que o solo Franco-arenoso 2 apresenta comportamentos químico, físico e mineralógico diferenciados em relação aos demais, provavelmente por ter sido importado de outras áreas/regiões para fins de aterro, o que é constatado principalmente pela sua mineralogia diferenciada, em que prevalece principalmente caulinita e óxidos de ferro (goethita). Além disso, esse apresenta elevado percentual de sódio trocável (PST), que o classifica como solódico (6-15 % de sódio), diferentemente do solo Franco-argilossiltoso, que evidenciou valores baixos de PST, classificando-o como não solódico, sendo esse provavelmente o solo original dessa região. Essa última afirmação pode ser feita também para o solo Franco-arenoso 1.

Em relação à condutividade elétrica (CE), verificou-se que todos os solos apresentaram CE mediana e, conforme os valores encontrados de RAS, pode-se constatar que esse fato não foi em razão da presença do Na, mas provavelmente de outros cátions como  $H^+$  e  $Al^{3+}$ , uma vez que, de forma geral, todos os solos apresentaram baixo somatório de bases (S) e consequentemente baixa CTC potencial (T).

Em relação ao carbono oxidável total, verificou-se que o solo Franco-arenoso 1 apresentou os maiores

**Quadro 1. Caracterizações textural, granulométrica e mineralógica**

| Solo               | Classe textural       | Areia | Silte | Argila | Mineralogia                               |
|--------------------|-----------------------|-------|-------|--------|---|
|                    |                       |       |       |        |   |
| Sítio 1            | Franco-arenoso        | 566,2 | 328,3 | 105,5  | Vermiculita, ilita, caulinita             |
| Sítio 2 (Camada A) | Franco-arenoso        | 765,5 | 70,3  | 164,1  | Caulinita, quartzo, goethita              |
| Sítio 2 (Camada B) | Franco-argilossiltoso | 155,3 | 563,1 | 281,6  | Esmectita, vermiculita, ilita e caulinita |

**Quadro 2. Caracterização química dos solos estudados**

| Solo               | pH               |      | H+Al                               | Ca  | Mg   | K    | Na  | S   | T   | V    | PST                 | RAS  | CE                 | CO    |
|--------------------|------------------|------|------------------------------------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|---------------------|------|--------------------|-------|
|                    | H <sub>2</sub> O | KCl  |                                    |     |      |      |     |     |     |      |                     |      |                    |       |
|                    |                  |      | cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> |     |      |      |     |     | %   |      | mS cm <sup>-1</sup> |      | g kg <sup>-1</sup> |       |
| Sítio 1            | 6,44             | 4,90 | 2,2                                | 1,1 | 1,00 | 0,22 | 0,2 | 2,5 | 4,7 | 68,4 | 4,01                | 0,27 | 626                | 10,98 |
| Sítio 2 (Camada A) | 7,23             | 6,64 | 1,0                                | 0,1 | 0,85 | 0,12 | 0,2 | 1,2 | 2,2 | 70,3 | 7,91                | 0,38 | 1178               | 8,88  |
| Sítio 2 (Camada B) | 7,14             | 5,63 | 2,2                                | 2,0 | 1,65 | 0,65 | 0,4 | 4,7 | 6,9 | 75,8 | 4,74                | 0,32 | 849                | 5,70  |

S: Soma de bases; T: CTC potencial; V: Percentual de saturação por bases; PST: Percentual de sódio trocável; RAS: Razão de adsorção de sódio; C.E: Condutividade elétrica do extrato de saturação; CO: Carbono oxidável.

teores, principalmente em razão da deposição e decomposição de resíduos orgânicos. Como muitas estruturas da matéria orgânica não apresentam cargas elétricas, essas estruturas não iônicas podem reagir fortemente com partes não carregadas de compostos orgânicos, como o naftaleno, por meio de interações do tipo *van der Waals* (Sposito, 1989).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização hidrodinâmica com KBr

#### Condições experimentais

Os valores das variáveis determinadas experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do KBr são apresentados no quadro 3.

As curvas médias de lixiviação do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas com os solos Franco-arenoso 1, Franco-arenoso 2 e Franco-argilossiltoso, saturadas nas vazões de 0,2; 0,45; e 0,7 mL min<sup>-1</sup> e com a concentração de 1 g L<sup>-1</sup> de KBr são apresentadas na figura 1.

O ajuste do modelo CDE aos pontos da curva de eluição do KBr para os três solos nas vazões de 0,2; 0,45; e 0,7 mL min<sup>-1</sup> foi excelente (Figura 1).

Em todos os ensaios, além de ter ocorrido simetria no trecho ascendente e descendente de cada uma das curvas, também as curvas de eluição e as ajustadas pelo modelo CDE passaram pelo ponto (0,5 C/C<sub>0</sub>; 1,0 V/V<sub>0</sub>) (Figura 1), confirmando a boa qualidade do KBr como traçador químico, estando esses resultados de acordo com a literatura (Martins & Mermoud, 1998; Costa et al., 2006; Milfont et al., 2008; Carmo et al., 2010).

#### Propriedades hidrodinâmicas dos solos

Os valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com o KBr, na concentração de 1 g L<sup>-1</sup>, para os solos Franco-arenoso 1, Franco-arenoso 2 e Franco-argilossiltoso, na vazão de 0,2; 0,45; e 0,7 mL min<sup>-1</sup>, são apresentados no quadro 4.

Os valores médios do fator de retardamento, R, nos Franco-arenoso 1 e Franco-argilossiltoso, nas três vazões utilizadas e na concentração de 1 g L<sup>-1</sup>, ficaram próximos à unidade, indicando que o KBr não sofreu interações nesses solos (adsorção ou exclusão) (Quadro 4). No Franco-arenoso 2, foi constatada ligeira adsorção, possivelmente pela presença de goethita na fração argila.

A dispersividade,  $\lambda$ , foi obtida considerando-se a relação linear entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmico, D, e a velocidade média da água nos poros, v, ou seja,  $D = \lambda v$ . A partir dos valores de D ajustados e de v, determinou-se  $\lambda$  para os três solos (Quadro 4), uma vez que a dispersividade está diretamente relacionada com o diâmetro médio das partículas de solo (Milfont et al., 2006).

O solo Franco-arenoso 2 foi o mais dispersivo dos três, possivelmente em razão de diferenças no tamanho e arranjo de suas partículas, que tendem a induzir a formação de poros largos, favoráveis à importante distribuição de velocidades da água.

Em relação ao número de Péclet, verificou-se que nos três solos e nas três vazões estudadas, os valores de Pe foram maiores que 10 (Quadro 4), indicando que o processo predominante de transporte é do tipo convectivo (Novy Quadri, 1993).

### Transporte reativo e caracterização hidrodinâmica do naftaleno

Os ajustes realizados pelo modelo CDE, utilizando os valores de D obtidos nos ensaios com KBr, aos pontos das curvas médias de eluição do naftaleno, nas colunas do solo Franco-arenoso 1, Franco-arenoso 2 e Franco-argilossiltoso, na vazão de 0,45 mL min<sup>-1</sup> e na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup>, são apresentados na figura 2.

O solo Franco-arenoso 1 apresentou menor tempo de retenção para o naftaleno (Figura 2), enquanto Franco-arenoso 2, o maior. O modelo CDE ajustou-se bem aos pontos das curvas médias de eluição do naftaleno dos três solos (Figura 2).

O aumento no tempo de retenção do naftaleno no solo Franco-arenoso 2 pode ser explicado pela presença de goethita. Conforme demonstrado na literatura

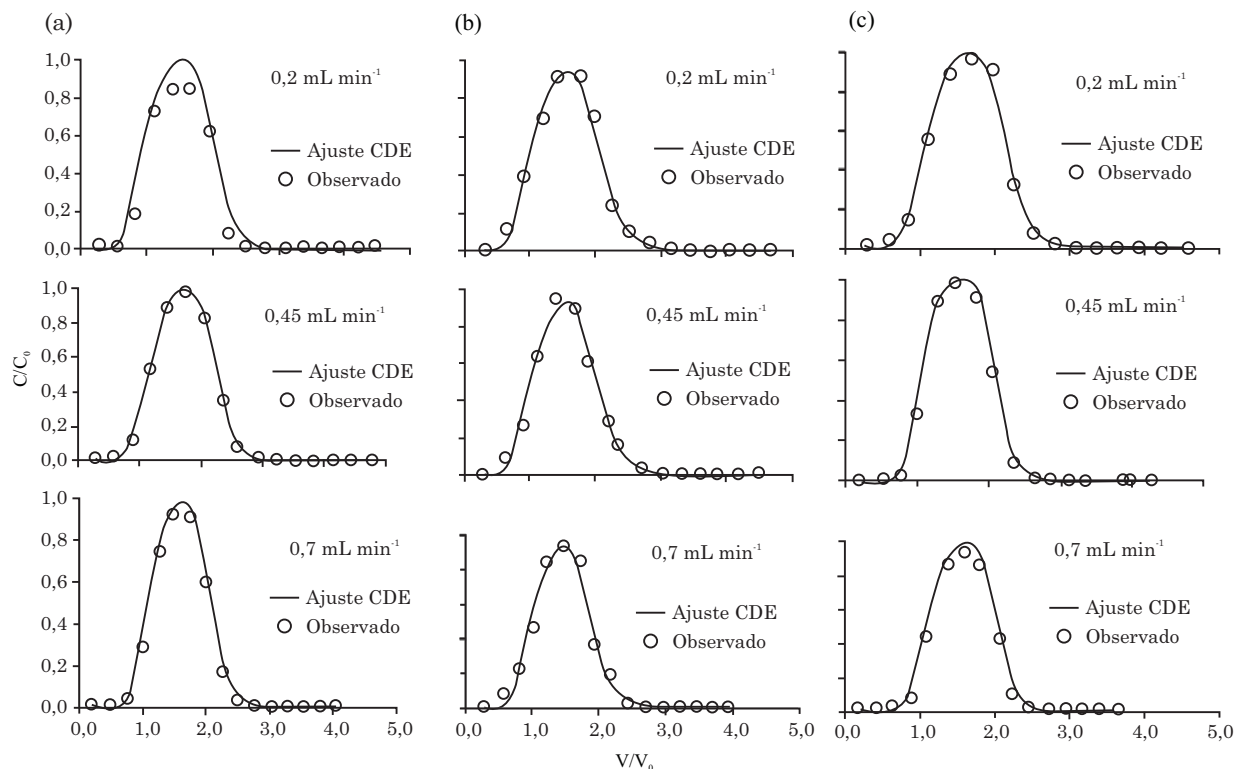
**Quadro 3. Condições experimentais para os ensaios de deslocamento miscível do KBr nos três solos nas vazões de 0,2; 0,45; e 0,7 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>**

| Solo                  | $\rho_s$           | $\rho_g$ | $V_p$           | $\theta_s$                       | $q$                | $V_{exp}$ | $T_0$ (h)                         |          |         |
|-----------------------|--------------------|----------|-----------------|----------------------------------|--------------------|-----------|-----------------------------------|----------|---------|
|                       |                    |          |                 |                                  |                    |           | Q = 0,2                           | Q = 0,45 | Q = 0,7 |
|                       | g cm <sup>-3</sup> |          | cm <sup>3</sup> | cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> | cm h <sup>-1</sup> |           | cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> |          |         |
| Franco-arenoso 1      | 1,43               | 2,56     | 11,72           | 0,44                             | 4,70               | 10,44     | 0,97                              | 0,43     | 0,27    |
| Franco-arenoso 2      | 1,32               | 2,56     | 12,87           | 0,48                             | 4,70               | 10,00     | 1,07                              | 0,47     | 0,30    |
| Franco-argilossiltoso | 1,37               | 2,77     | 13,42           | 0,49                             | 4,69               | 10,00     | 1,11                              | 0,49     | 0,31    |

$\rho_s$ : densidade aparente do solo;  $\rho_g$ : densidade de partículas;  $V_p$ : volume de poros;  $\theta_s$ : umidade volumétrica;  $q$ : densidade de fluxo de Darcy;  $V_{exp}$ : Velocidade média da água nos poros;  $T_0$ : tempo de aplicação do pulso; e Q: Vazão.

(Tunega et al., 2009; Muller et al., 2007), tem sido observada uma forte tendência de sorção de compostos hidrofóbicos, como o naftaleno, com os óxidos de ferro, os quais contribuem de forma significativa junto com a matéria orgânica para a retenção do naftaleno no referido solo.

Os valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com naftaleno na concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  para os solos Franco-arenoso 1, Franco-arenoso 2 e Franco-argilossiltoso, na vazão de  $0,45 \text{ mL min}^{-1}$ , são apresentados no quadro 5.

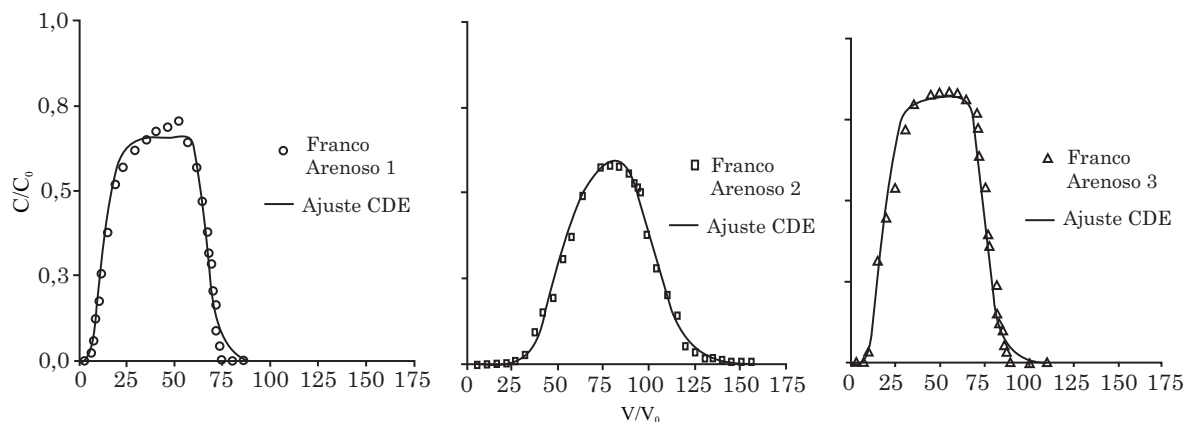


**Figura 1.** Curvas médias de lixiviação do KBr ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solos Franco-arenoso 1 (a), Franco-arenoso 2 (b) e Franco-argilossiltoso (c), nas vazões de 0,2; 0,45; e 0,7  $\text{mL min}^{-1}$  e na concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

**Quadro 4.** Condições experimentais e parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr para os solos Franco-arenoso 1, Franco-arenoso 2 e Franco-argilossiltoso

| Q                     | v                  | D                            | R    | r <sup>2</sup> | λ    | Pe    |
|-----------------------|--------------------|------------------------------|------|----------------|------|-------|
| $\text{mL min}^{-1}$  | $\text{cm h}^{-1}$ | $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$ |      |                | cm   |       |
| Franco-arenoso 1      |                    |                              |      |                |      |       |
| 0,20                  | $7,05 \pm 0,06$    | $0,72 \pm 0,09$              | 1,18 | 0,94           | 0,10 | 48,95 |
| 0,45                  | $13,20 \pm 0,04$   | $1,42 \pm 0,04$              | 1,10 | 0,99           | 0,10 | 46,47 |
| 0,70                  | $17,71 \pm 0,07$   | $1,82 \pm 0,05$              | 1,08 | 0,99           | 0,10 | 48,65 |
| Franco-arenoso 2      |                    |                              |      |                |      |       |
| 0,20                  | $6,28 \pm 0,04$    | $1,61 \pm 0,07$              | 0,83 | 0,99           | 0,25 | 19,50 |
| 0,45                  | $10,52 \pm 0,05$   | $2,59 \pm 0,06$              | 0,65 | 0,99           | 0,24 | 20,30 |
| 0,70                  | $16,43 \pm 0,05$   | $4,07 \pm 0,07$              | 0,71 | 0,98           | 0,24 | 20,18 |
| Franco-argilossiltoso |                    |                              |      |                |      |       |
| 0,20                  | $6,01 \pm 0,06$    | $0,41 \pm 0,03$              | 1,19 | 0,99           | 0,06 | 73,29 |
| 0,45                  | $11,41 \pm 0,07$   | $0,76 \pm 0,06$              | 1,10 | 0,99           | 0,06 | 75,06 |
| 0,70                  | $15,16 \pm 0,05$   | $1,00 \pm 0,04$              | 1,12 | 0,98           | 0,06 | 75,80 |

( $\bar{\chi} \pm \sigma$ ): média  $\pm$  desvio-padrão; Q: vazão; V: velocidade média da água nos poros; D: coeficiente de dispersão hidrodinâmico; R: fator de retardamento;  $\lambda$ : Dispersividade; e Pe: n° de Péclet.



**Figura 2.** Curvas médias de eluição do naftaleno ajustadas pelo modelo CDE, em colunas de solos Franco-arenoso 1, Franco-arenoso 2 e Franco-argilossiltoso, na vazão de  $0,45 \text{ mL min}^{-1}$  e na concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Quadro 5.** Valores médios das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com naftaleno para os solos Franco-arenoso 1, Franco-arenoso 2 e Franco-argilossiltoso, na vazão de  $0,45 \text{ mL min}^{-1}$  e concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$

| Solo                  | V                  | D                            | R     | $r^2$ |
|-----------------------|--------------------|------------------------------|-------|-------|
|                       | $\text{cm h}^{-1}$ | $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$ |       |       |
| Franco-arenoso 1      | $10,44 \pm 0,05$   | $4,84 \pm 0,02$              | 11,82 | 0,98  |
| Franco-arenoso 2      | $10,00 \pm 0,06$   | $0,84 \pm 0,01$              | 26,34 | 0,99  |
| Franco-argilossiltoso | $10,00 \pm 0,05$   | $3,00 \pm 0,03$              | 20,94 | 0,98  |

( $\chi \pm \sigma$ ): média  $\pm$  desvio-padrão; Q: vazão; V: velocidade média da água nos poros; D: coeficiente de dispersão hidrodinâmico; e R: fator de retardamento.

O solo Franco-arenoso 2 apresentou o maior valor do fator de retardamento (Quadro 5), sendo o mais reativo, enquanto o Franco-arenoso 1, o menor, estando esses resultados de acordo com literatura (Lee et al., 2002).

O solo Franco-arenoso 2, dentre os demais, foi o que evidenciou o menor risco de contaminação do lençol freático existente nessa região, frente à possível contaminação pelo naftaleno, enquanto o Franco-arenoso 1, o maior risco.

## CONCLUSÕES

1. Os solos arenosos oferecem menor resistência à lixiviação do naftaleno.
2. O solo Franco-arenoso 1 evidenciou o maior risco de contaminação por lixiviação dentre os solos estudados.
3. O modelo CDE apresentou bom ajuste aos pontos das curvas médias de eluição do traçador (KBr) e do naftaleno, indicando que os processos de convecção-dispersão são os predominantes envolvidos na transferência reativa desse composto.

4. A presença de goethita pareceu ser a principal responsável pelo retardamento da lixiviação do naftaleno, no conjunto de amostras estudadas.

5. A presença da matéria orgânica exerceu grande efeito reativo no processo de transferência do naftaleno nos três solos.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES (Processo N° 677/10 - CAPES/COFECUB), à FACEPE (Processo N° 1262-3.07/08), ao CNPq (Processos N° 475574/2009-5, Edital MCT/CNPq 14/2009 - Universal N° 01/2001, 305727/2009-5, 371970/2011-3 e 374299/2011-0), pela concessão das bolsas e dos recursos necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

## LITERATURA CITADA

ANDRADE, M.C.O. Pernambuco e o trópico. R. Inst. Est. Bras., 45:11-20, 2007.

- CARMO, A.I.; ANTONINO, A.C.D.; NETTO, A.M. & CORREA, M.M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco. *R. Bras. Eng. Agric. Amb.*, 14:698-704, 2010.
- COSTA, C.T.F.; ANTONINO, A.C.D. & NETTO, A.M. Ensaio de deslocamento de líquido miscível na determinação dos parâmetros hidrodispersivos de um solo aluvial. *R. Bras. Rec. Hídrol.*, 11:111-122, 2006.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- JACKSON, M.L.; LIM, C.H. & ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A. ed. *Methods of soil analysis: Physical and mineralogical methods*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. Part 1. 49p.
- JOHNSON, W.P.; MARTIN, M.J.; GROSS, M.J. & LOGAN, B.E. Facilitation of bacterial transport through porous media by changes in solution and surface properties. *Colloids Surf.*, 107:263-271, 1996.
- LEE, J.; HUNDAL, L.S.; HORTON, R. & THOMPSON, M.L. Sorption and transport behaviour of naphthalene in an aggregated soil. *J. Environ. Qual.*, 31:1716-1721, 2002.
- HOLLOSI, L. & WENZL, T. Development and optimisation of a dopant assisted liquid chromatographic-atmospheric pressure photo ionisation-tandem mass spectrometric method for the determination of 15 + 1 EU priority PAHs in edible oils. *J. Chromatogr. A.*, 1218:23-31, 2011.
- LOVELAND, P.J. & WHALLEY, W.R. Particle size analysis. In: SMITH, K.A. & MULLIS, C.H.E., eds. *Soil analysis: Physical methods*. New York, Marcel Dekker, 1991. p.271-328.
- MARTINS, J.M.F. & MERMOUD, A. Sorption and biodegradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. *J. Contam. Hydrol.*, 33:187-210, 1998.
- MCCREADY, S.; SLEE, D.J.; BIRCH, G.F. & TAYLOR, S.E. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia. *Mar. Pollut. Bull.*, 40:999-1006, 2000.
- MIELKE, H.W.; WANG, G.; GONZALES, C.R.; LEE, B.; QUACH, V.N. & MIELKE, P.W. PAH and metal mixtures in New Orleans soils and sediments. *Sci. Total Environ.*, 281:217-227, 2001.
- MOTELAY\_MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; TEIL, M.J.; BLANCHARD, M. & CHEVREUIL, M. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere*, 55:555-565, 2004.
- MULLER, S.; TOTSCHKE, K.U. & KÖGEL-KNABER, I. *Eur. J. Soil Sci.*, 58:918-931, 2007.
- MILFONT, M.L.B.; ANTONINO, A.C.D.; MARTINS, J.M.F.; NETTO, A.M.; GOUVEIA, E.R. & CORREA, M.M. Transporte do paclobutrazol em colunas de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:2165-2175, 2008.
- MILFONT, M.L.B.; ANTONINO, A.C.D.; MARTINS, J.M.F.; NETTO, A.M. & CORREA, M.M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco. *R. Bras. Ci. Agron.*, 1:81-87, 2006.
- NOVY QUADRI, M.G. Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés. Application au pentachlorophénol. Grenoble, Université Joseph Fourier, 1993. 204p. (Tese de Doutorado)
- PARKER, J.C. & van GENUCHTEN, M.T.H. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:703-708, 1984.
- QI, S.; YAN, J.; ZHANG, G.; FU, J.; SHENG, G.; WANG, Z.; TONG, S.M.; TANG, U.W. & MIN, Y. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons aerosols and dustfall in Macao. *Environ. Monit. Assess.*, 72:115-127, 2001.
- SMITH, J.A.; SHANNON, L.B. & SUSAN, E.B. Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media. *J. Hazard. Mater.*, 96:91-97, 2003.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.
- RUIZ, Y.; SUAREZ, P.; ALONSO, A.; LONGO, E.; VILLAVARDE, A. & JUAN, A.S. Environmental quality of mussel farms in the Vigo estuary: Pollution by PAHs, origin and effects on reproduction. *Environ. Pollut.*, 159:250-265, 2011.
- SCHWARZ, K.; GOCHT, T. & GRATHWOHL, P. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in highly vulnerable karst systems. *Environ. Pollut.*, 159:133-139, 2011.
- TUNEGA, D.; GERZABEK, M.; HABERHAUER, G.; TOTSCHKE, K. & LISCHKA, H.J. Model study on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to goethite. *J. Colloid Interf. Sci.*, 330:244-249, 2009.
- YAN, W.; CHI, J.; WANG, Z.; HUANG, W. & ZHANG, G. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China. *Environ. Pollut.*, 157:1823-1830, 2009.
- ZHOU, J.L. & MASKAOUI, K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. *Environ. Pollut.*, 121:269-281, 2003.
- WOLICKA, D.; SUSZEK, A.; BORKOWSKI, A. & BIELECKA, A. Application of aerobic microorganisms in bioremediation in situ of soil contaminated by petroleum products. *Biores. Technol.*, 100:3221-3227, 2009.