

OBSERVAÇÃO DE EFEITOS DE DENSIDADE NA SOLUÇÃO OXIDANTE DE PERSULFATO DE SÓDIO EM AQUÍFERO INTERGRANULAR E AQUÍFERO FRATURADO CONTAMINADO POR ETENOS CLORADOS

Aline Vilas Boas Delgado¹

Daniel Cardoso¹

Everton de Oliveira¹

Palavras-chave: Oxidação Química, Persulfato de Sódio, Contaminação.

1 - INTRODUÇÃO

As aplicações de persulfato de sódio no uso da tecnologia de remediação por oxidação química *in situ* vêm proporcionando resultados satisfatórios no que tange à degradação de etenos clorados presentes em aquíferos. Segundo Mackay et. al. (1993[1]), estes compostos, com exceção do cloreto de vinila, são classificados como *Dense Non Aqueous Phase Liquids* (DNAPL), compostos líquidos imiscíveis mais densos do que a água, e frequentemente são encontrados em grandes profundidades nos aquíferos.

A degradação por oxidação dos etenos clorados ocorre pelo rompimento da ligação entre o carbono e o cloro (decloração redutiva). Teoricamente, a degradação iniciada pelo composto PCE, ocasiona a formação do contaminante TCE. Do composto TCE originam-se os contaminantes isômeros do DCE (cis-1,2-DCE, trans-1,2-DCE ou 1,1-DCE) e destes para o CV (USEPA, 1998[2]).

O persulfato é um dos oxidantes mais poderosos disponíveis para uso em remediação. O potencial de oxirredução para a reação do ânion persulfato é de 2,01V (HOUSE,1962[3]). O persulfato ($S_2O_8^{2-}$) ativado por substância alcalina, como hidróxido de sódio (NaOH), pode aumentar ainda mais o potencial de oxidação. De acordo com o *Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung* (IFA, 2007[4]), a densidade do hidróxido de sódio (soda cáustica) é de 2,13 g/cm³.

Segundo IFA (2008[5]), em temperatura de 20°C, a densidade do persulfato de sódio é equivalente a 1,20 g/cm³. Neste contexto, Block (2006[6]), na solução oxidante com concentração de 20% em peso de persulfato de sódio apresenta densidade 1,066 g/cm³. Este valor de densidade pode ainda ser muito maior, uma vez que a solubilidade do persulfato a 25°C é de 42% em peso. Portanto taxas de aplicação a concentrações ainda maiores, teremos densidades mais elevadas.

Ao ser aplicado em zonas consideradas fonte de contaminação, isto é, zonas onde encontra-se fase residual de produto retida nos poros quer da zona saturada quanto da zona não saturada, o persulfato deve percorrer a zona da fonte e reagir com o produto, degradando-o. Este processo é

(1) HIDROPLAN – Hidrogeologia e Planejamento Ambiental Ltda.
aline@hidroplan.com.br; daniel@hidroplan.com.br; everton@hidroplan.com.br

constantemente utilizado em projetos considerando-se fluxo horizontal do composto aplicado, quando na zona saturada. Por apresentar densidade significativamente maior do que a da água subterrânea, principalmente se aplicado em concentrações elevadas, espera-se uma componente vertical significativa no seu movimento.

Estas considerações foram observadas em campo e são apresentadas neste trabalho, onde expusemos os resultados de um estudo de caso em uma área contaminada por etenos clorados, localizada no bairro Jurubatuba na cidade de São Paulo/SP (HIDROPLAN, 2012[7]), objetivando corroborar esses conceitos.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

De forma a proporcionar dados sensíveis para interpretações, diariamente, desde março de 2010 (início da oxidação química na área), são monitorados os dados volume de solução oxidante injetado, concentração da solução oxidante e tempo, vazão, e pressão de injeção ao aquífero, por meio de 40 poços de injeção que integram 7 (sete) barreiras reativas permeáveis que ali se localizam.

Utilizando para tal estudo, destacam-se quatro barreiras, denominadas como Barreiras 1, 2, 3 e 4, todas localizadas sobre o centro de massa de contaminação.

O Cenário I, corresponde à Barreira 1, instalada na porção rasa, 3,3 metros com seção filtrante de 1,0 metro, e está a uma distância de 5,0 metros da Barreira 2, instalada na profundidade de 18,0 metros, com seção filtrante de 4,0 metros.

Já o Cenário II, é composto pela Barreira 3, também instalada na porção rasa do aquífero intergranular, 3,3 metros com seção filtrante de 1,0 metro, com o espaçamento de 5,0 metros da Barreira 4, instalada na profundidade de 10,5 metros com seção filtrante de 4,0 metros.

A espessura do aquífero intergranular é de 23,0 metros, onde sob essa camada localiza-se o aquífero fraturado com extensões investigadas de 33,0 a 39,0 metros de profundidade. A presença de fraturas a profundidades maiores não foram investigadas. Ressalta-se que no fraturado não há injeção de solução oxidante.

Além do monitoramento diário, semestralmente são monitorados parâmetros físico químicos, destacando os parâmetros pH e condutividade elétrica, uma vez que a solução injetada possui característica alcalina (ativador hidróxido de sódio) e as reações químicas geram íons dissolvidos no meio ambiente subterrâneo, devido à decloração reductiva (liberação do íon cloreto) e a geração de radicais de sulfato pela ativação com pH alcalino. Concomitantemente, análises de compostos orgânicos voláteis, metais e parâmetros inorgânicos também são amostrados com periodicidade semestral.

Os contaminantes existentes no estudo de caso são etenos clorados em fase dissolvida e residual na zona saturada. Salienta-se que anteriormente a partida de oxidação química *in situ*, o local abrigava grandes concentrações de PCE e TCE, considerados como compostos mãe.

A solução oxidante injetada ao aquífero corresponde a 5% de persulfato de sódio, 2,5% de hidróxido de sódio e 92,5% de água. Aplicando o conceito de proporcionalidade, entre a densidade de cada produto com a sua respectiva fração molar, estima-se que a solução oxidante injetada possui densidade equivalente a 1,029 g/cm³. Dado este, corroborado com o valor acima publicado pelo autor Block (2006[6]).

3 - RESULTADO E DISCUSSÃO

Os dados de dezembro de 2009 correspondem aos valores de *background* no estudo em comento, já os valores obtidos após a data de março de 2010 estão sobre influência dos processos oxidativos existentes na área.

Considerando-se ambos os momentos, foi possível observar que os valores de pH quantificados como *background* eram entre 4,7 a 6,5. Todavia, logo no primeiro mês de injeção de solução oxidante no aquífero intergranular (mais raso), houve um aumento expressivo em todos os seis pontos monitorados (poços de monitoramento), elevando os valores de pH para até 8,35, valor esse mais elevado correspondente ao valor de pH encontrado no aquífero fraturado (mais profundo).

Nos demais cinco pontos monitorados, sendo que todos estavam instalados abaixo (em profundidades maiores) do local de injeção, quatro deles evidenciaram a influência da presença de solução oxidante através do aumento do pH em todas as medições realizadas após a partida da remediação, não mais retornando ao valor original, uma vez que ocorre a injeção periódica na área. Na última medição, realizada em dezembro de 2011, considerando os seis pontos de monitoramento, os valores ficaram com o pH entre 7,13 a 7,95.

Na profundidade de 10,2 metros (6,5 metros mais profundo do que a profundidade da injeção), percebe-se uma grande variação, alcançando o valor menor de 3,39 e o maior de 7,32 de pH, isso mostra também que o meio está recebendo solução alcalina e possui a capacidade de retornar ao valor característico de origem no momento da ausência do contato com a solução.

A condutividade elétrica do meio subterrâneo é influenciada pelas reações químicas no aquífero, devido à liberação de íons provenientes das reações químicas forçadas no meio entre o oxidante e o contaminante. Durante todo o período após o início da remediação, esse parâmetro não apresentou aumento contínuo nas concentrações, porém, expôs oscilações em todos os seis pontos de monitoramento. Coaduna principalmente a essa prerrogativa o ponto monitorado a 5,3 metros de profundidade (Cenário II), onde em março de 2010 apresentou valor igual a 384 µS/cm² e em

dezembro de 211 o valor de $9.500 \mu\text{S}/\text{cm}^2$, aproximadamente 25 vezes maior, evidenciando mais uma vez a influência da solução oxidante em profundidade maior do que a de introdução no aquífero.

O íon sulfato não foi analisado anteriormente à partida da remediação do local, ausentando-se do valor preconizado como *background*. Entretanto, ao longo de pouco mais de um ano de remediação, notam-se oscilações consideráveis nas concentrações de sulfato dissolvido na água subterrânea. Destacam-se para a observação dessa contribuição na dedução de influência do persulfato de sódio os pontos locados em profundidade de 10,2 metros (Cenário I), e 5,3 e 6,0 metros (Cenário II).

4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A solução oxidante injetada contendo persulfato de sódio ativado com hidróxido de sódio apresentou deslocamento vertical expressivo, alcançando profundidades maiores da injetada.

Os parâmetros selecionados para o estudo, tais quais, pH, condutividade elétrica e sulfato dissolvido são suscetíveis a indicar a influência da solução oxidante no aquífero, sendo esse conceito ratificado por demonstrações práticas e teóricas.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLOCK PA. 2006 <http://www.fmcprosolutions.com/Home/NewsEvents/tabid/1185/Default.aspx?itemId=863>. Acessado em 28 de junho de 2012.

HIDROPLAN (2012). Laudo técnico de monitoramento do sistema de remediação baseado na tecnologia de oxidação química *in situ* (LT_020112_CCFV_704_AVB).

[http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/006120.xml?f=templates\\$fn=default.htm](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/006120.xml?f=templates$fn=default.htm)

§3.0- Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung – IFA (2007).

[http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/006120.xml?f=templates\\$fn=default.htm](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/006120.xml?f=templates$fn=default.htm)

§3.0 - Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung – IFA (2008).

<http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/gwdocs/pdfs/prointro.pdf> - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA (1998), *Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water*.

HOUSE DA. 1962. *Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate*. *Chem Rev* 62:185203.

MACKAY D, SHIU WY, MA KC. *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*. Chelsea: Lewis Publishers, 1993. 608p.