

CAPACIDADE DE AUTOPURIFICAÇÃO DO SOLO PARA MICROPOLUENTES ORGÂNICOS: UMA INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL

P. H. B. Frigo¹, S. Khaska², C. Le Gal La Salle²

¹Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil (pedrob.frigo@gmail.com)

²Université de Nîmes, EA 4552 CHROME, Nîmes, França

Micropoluentes orgânicos persistentes, como substâncias per- e polifluoroalquilas (PFAS), resíduos farmacêuticos e pesticidas, ameaçam recursos hídricos devido à resistência à degradação. Este trabalho investiga os mecanismos de transporte desses compostos nos sedimentos aluviais do campo de captação de Comps (França), área crítica de produção de água potável. Ensaios em colunas de sedimentos saturados simularam quatro condições redox (Branco, Óxica, Anóxica e Abiótica). Um traçador de brometo validou o desempenho hidráulico. Os resultados indicam retenção diferencial controlada pelo comprimento da cadeia de carbono dos PFAS e pelas condições geoquímicas do meio subsurface.

Palavras-chave: Micropoluentes; PFAS; Coluna de meio poroso; Condições redox; Hidrodinâmica subsurface.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente detecção de micropoluentes orgânicos em matrizes aquáticas tornou-se uma preocupação ambiental e de saúde pública global. Substâncias como pesticidas, fármacos e compostos industriais são reportadas em concentrações de traço (ng/L a µg/L) tanto em águas superficiais quanto subterrâneas. Dentre os grupos de maior criticidade, destacam-se os compostos per- e polifluoroalquilas (PFAS), amplamente reconhecidos por sua estabilidade química decorrente das ligações carbono-flúor (C-F), o que lhes confere elevada persistência ambiental e resistência a processos convencionais de remediação.

A infiltração desses contaminantes em aquíferos ocorre de forma dinâmica na interface água superficial-água subterrânea. Para compreender o destino e as taxas de retardo desses solutos no subsolo, experimentos utilizando colunas de sedimentos saturados consolidaram-se como uma metodologia padrão. Ensaios em coluna permitem simular de maneira controlada os fenômenos de advecção, dispersão hidrodinâmica, sorção e decaimento biótico/abiótico, gerando Curvas de Avanço (Breakthrough Curves - BTCs) essenciais para a calibração de modelos de transporte reativo.

Este estudo está diretamente integrado ao projeto europeu BOECIS (Benefits Of Enhanced Constructed Infiltration Systems), cujo objetivo territorial foca na avaliação da capacidade de autopurificação de zonas de infiltração ripárias. A área de amostragem

compreende o campo de captação de Comps, localizado a jusante da cidade de Nîmes (França), uma zona aluvial estratégica para o abastecimento de água potável da região de Nîmes Métropole.

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar experimentalmente a mobilidade e os mecanismos de retenção de diferentes classes de micropoluentes orgânicos (com ênfase em PFAS de diferentes comprimentos de cadeia, carbamazepina e bentazona) em meio poroso saturado sob diferentes regimes biogeoquímicos. Especificamente, busca-se quantificar o impacto das condições redox (óxica, anóxica e controle abiótico) na dinâmica de transporte destes contaminantes em escala laboratorial.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação da Água Sintética do Rio Ródano

Para mimetizar o ambiente hidroquímico real do campo de captação de Comps, formulou-se uma água sintética baseada na composição iônica média do Rio Ródano. Utilizou-se carbonato de cálcio (CaCO₃), cloreto de magnésio (MgCl₂) e sulfato de sódio (Na₂SO₄). O preparo envolveu a dissolução dos sais em água ultrapura sob agitação magnética constante com barras revestidas de Teflon, sob borbulhamento de ar comprimido para favorecer a cinética de dissolução dos carbonatos. A solução final foi filtrada a vácuo e mantida sob refrigeração a 4°C.

Preparação da Matriz de Sedimento

A matriz sólida foi constituída por uma mistura proporcional de 40% de sedimento fino do sítio de Comps (fração granulométrica inferior a 80 μm , isolada via agitador de peneiras eletromagnético por 30 minutos) e 60% em massa de areia de quartzo comercial. A areia de quartzo passou por um protocolo rigoroso de lavagem prévia com solução 50% água ultrapura e 50% metanol grau HPLC por 24 horas, seguido por enxágue puramente aquoso, visando eliminar quaisquer traços de contaminantes orgânicos de fundo. A umidade e a homogeneização da mistura final foram controladas por gravimetria analítica.

Montagem e Condicionamento das Colunas

As unidades experimentais foram montadas utilizando colunas concêntricas de acrílico transparente contendo um tubo interno de vidro (diâmetro de 2 polegadas, preenchimento ativo de 26 cm de altura) como mostrado na Figura 1. O sistema de vedação operou com pistões superior e inferior dotados de capilares centrais, filtros de malha fina e gaxetas de borracha expansíveis para impedir fluxos preferenciais nas paredes (bypass). O empacotamento foi realizado de forma incremental úmida (camadas de 2 a 3 cm) sob fluxo ascendente contínuo impulsionado por bomba peristáltica.



Figura 1. Coluna experimental e Coletor Digital

Protocolo Experimental e Condições Redox

Quatro cenários físico-químicos foram testados em duplicata: (i) Branco (Controle Hidráulico): Coluna preenchida exclusivamente com areia de quartzo; (ii) Óxica (Aeróbia): Alimentação contínua com água sintética aerada; (iii) Anóxica (Anaeróbia): Meio desoxigenado via borbulhamento contínuo de gás nitrogênio (N_2) na alimentação; (iv) Abiótica (Controle Estéril): Matriz sólida autoclavada e solução de alimentação esterilizada para isolar interações estritamente puras de sorção.

Os ensaios seguiram três fases volumétricas baseadas no Volume de Poros (Vp): (i) Pré-condicionamento com 3 Vp de água isenta de analitos; (ii) Injeção do pulso de contaminantes contendo a mistura de micropoluentes (concentração nominal de 1 $\mu\text{g/L}$) adicionada do traçador conservativo íon brometo (Br^-) até atingir 8 Vp; (iii) Eluição (flushing) com água sintética isenta de poluentes.

Técnicas Analíticas

A quantidade de micropoluentes orgânicos presentes nas amostras efluentes foi determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massa em Tandem (LC-MS/MS, Waters Xevo TQD), como mostrado na figura 2. Operou-se com coluna analítica C18 de fase reversa (2,1 x 100 mm, 1,7 μm), gradiente de eluição água/acetonitrila com 0,1% de ácido fórmico, e monitoramento por reações múltiplas (MRM) nos modos ESI(+) e ESI(-). O limite de detecção (LOD) variou de 0,02 a 0,1 $\mu\text{g/L}$.



Figura 2. Sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massa (HPLC/MS)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação Hidráulica e Comportamento do Traçador

O volume de poros (V_p) foi determinado e validado interconectando dois métodos independentes: Balanço de Massa de Água (indireto via pesagem do sistema seco/saturado) e Balanço Volumétrico Direto. A convergência dos valores com desvio relativo inferior a 8% confirmou a saturação total das colunas e a ausência de macro-fissuras no empacotamento. O método de balanço volumétrico (balanço de água) foi adotado como referência principal devido à menor incerteza sistemática.

O comportamento do traçador conservativo (Br-), detalhado nos Gráficos 1, 2, 3 e 4, exibiu perfis simétricos de avanço em todas as frentes de onda. O traçador atingiu o patamar estacionário de $C/C_0 \approx 1$, de forma homogênea e rápida logo após o início do pulso de injeção (marcado em $3V_p$) e respondeu imediatamente à eluição com água limpa (em $8V_p$) decaindo para próximo de zero de forma regular. Esse padrão ratifica a estabilidade hidrodinâmica, o fluxo ascendente regular e a reprodutibilidade geométrica dos leitos porosos empacotados, descartando a ocorrência de caminhos preferenciais ou zonas mortas de estagnação.

O comportamento do traçador conservativo (Br-) exibiu perfis simétricos de avanço, atingindo o patamar estacionário de $C/C_0 \approx 1$ de forma homogênea em todas as condições testadas, ratificando a estabilidade hidrodinâmica, o fluxo regular e a reprodutibilidade geométrica dos leitos porosos empacotados, sem indícios de caminhos preferenciais.

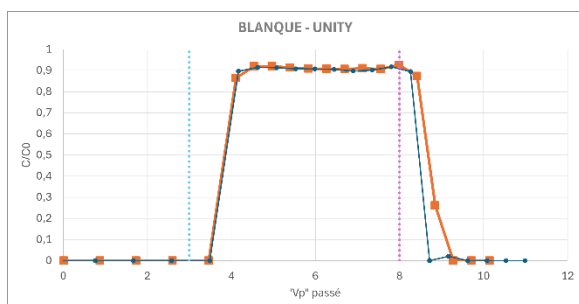


Gráfico 1. Brometo na coluna Branco

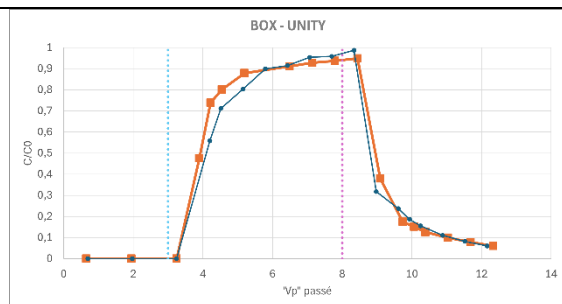


Gráfico 2. Brometo na coluna Óxica

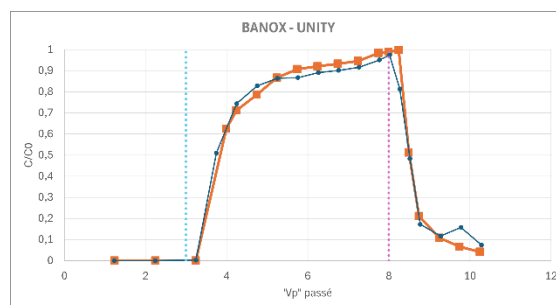


Gráfico 3. Brometo na coluna Anóxica

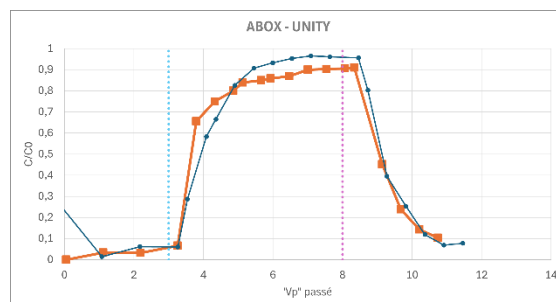


Gráfico 4. Brometo na coluna Abiótica

Condição Branco - Controle Hidráulico

Nas colunas preenchidas apenas com areia de quartzo pura, os perfis analíticos confirmaram a ausência de propriedades absorptivas significativas da matriz inerte. No Gráfico 5 (coluna 1), a grande maioria dos micropoluentes orgânicos apresentou curvas de avanço simétricas que acompanharam de perto a inclinação do traçador brometo, alcançando o patamar de saturação ($C/C_0 \approx 1$) entre 3,5 e 8 V_p . No Gráfico 6 (Coluna 3), observou-se uma oscilação analítica mais acentuada, com valores transientes ligeiramente superiores a 1. Esse comportamento é atribuído a efeitos de matriz e incertezas cromatográficas associadas à quantificação em baixíssimas concentrações (nível de traço), porém o perfil global valida o sistema como controle isento de retenção química. Compostos como o PFNA e o PFBS

mantiveram-se próximos à linha de base devido a limites de sensibilidade instrumental nesta condição.

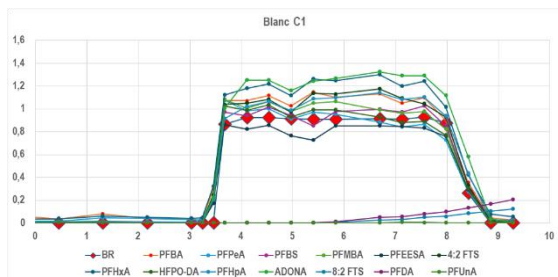


Gráfico 5. Retenção de PFAS em condição Branco (Coluna 1)

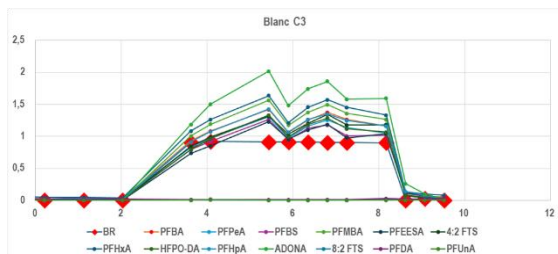


Gráfico 6. Retenção de PFAS em condição Branco (Coluna 3)

Influência do Comprimento da Cadeia de Carbono sob Condições Óxicas

A introdução do sedimento aluvial de Comps sob ambiente aeróbio modificou drasticamente o transporte dos compostos, evidenciando uma dependência estrita da estrutura molecular. No Gráfico 8 (Coluna 4), que exibiu excelente estabilidade operacional, os PFAS de cadeia curta (como o PFBA e o PFPeA) demonstraram rápida mobilização, com ascensão abrupta imediatamente após 3Vp, indicando baixa afinidade termodinâmica pela matriz sólida e alta mobilidade periférica.

Em contrapartida, os compostos de cadeia intermediária (PFHxA e PFOA) exibiram um retardo moderado na inclinação de suas curvas. O efeito mais severo de retenção hidrofóbica ficou evidente nas curvas de PFAS de cadeia longa, como o PFDA e o PFUnA; suas concentrações no efluente mantiveram-se em patamares criticamente baixos (geralmente abaixo de $C/C_0 = 0,2$) durante todo o monitoramento, sem alcançar o estado estacionário. No Gráfico 7 (Coluna 3), o comportamento seguiu a mesma tendência de retardo molecular, embora acompanhado por flutuações e picos irregulares decorrentes de variações pontuais na compactação ou microdistribuição do fluxo.

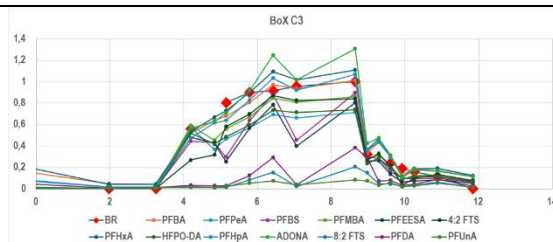


Gráfico 7. Retenção de PFAS em condição Óxica (Coluna 3)

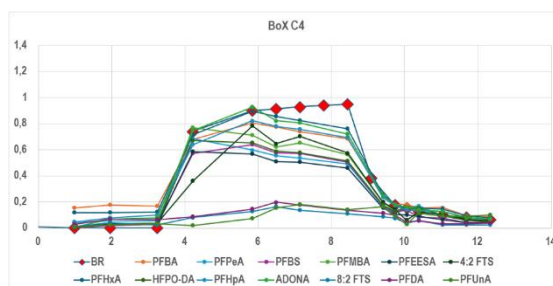


Gráfico 8. Retenção de PFAS em condição Óxica (Coluna 4)

Dinâmica Transiente em Meio Anóxico

Sob condições redutoras (anoxia), o transporte dos micropoluentes apresentou anomalias cinéticas marcantes. Nos Gráficos 9 (Coluna 3) e 10 (Coluna 4), os micropoluentes de cadeia curta e intermediária registraram um atraso inicial mais pronunciado no avanço em comparação com a condição óxica, sugerindo que o ambiente redutor pode, inicialmente, favorecer a sorção de certas espécies polares.

Entretanto, o ponto de maior relevância ocorre no Gráfico 9, onde se observa um pico abrupto de liberação simultânea de quase todos os compostos por volta de 4,5Vp, seguido por uma queda acentuada próximo a 6,5Vp. Esse comportamento, também sutilmente delineado no Gráfico 10 após 5,5Vp, indica fenômenos de dessorção pulsátil induzidos quimicamente. A redução microbiana de óxidos e hidróxidos de ferro presentes no sedimento natural de Comps pode provocar a dissolução dessas fases minerais, resultando na liberação repentina (*flush*) dos contaminantes que haviam sido previamente retidos em sua superfície. Compostos de cadeia longa mantiveram-se deprimidos ou tardios, reforçando seu alto potencial de acumulação mesmo sob perturbações redox.

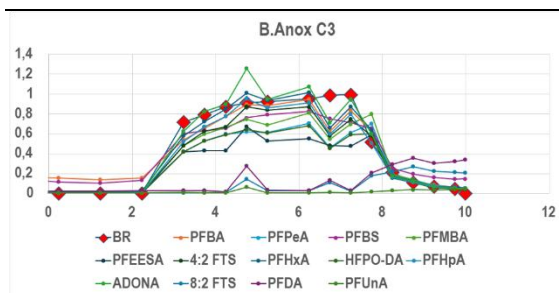


Gráfico 9. Retenção de PFAS em condição Anóxica (Coluna 3)

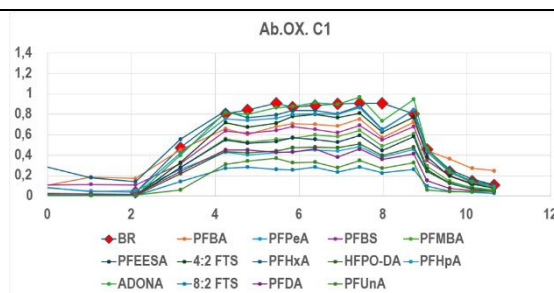


Gráfico 11. Retenção de PFAS em condição Abiótica (Coluna 1)

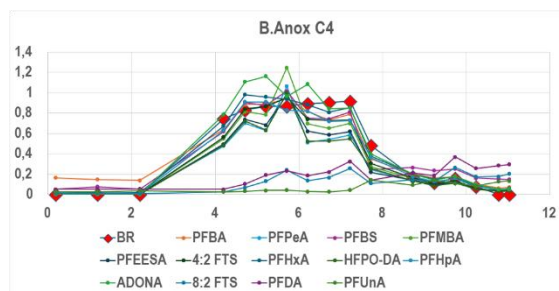


Gráfico 10. Retenção de PFAS em condição Anóxica (Coluna 4)

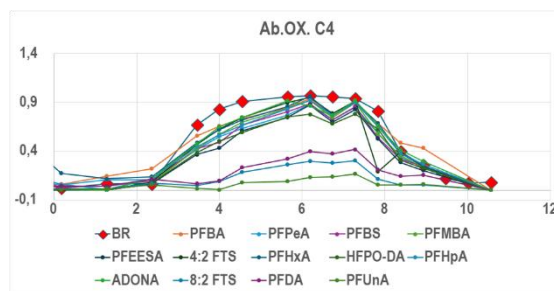


Gráfico 12. Retenção de PFAS em condição Abiótica (Coluna 4)

Consistência Física em Meio Abiótico

Os ensaios conduzidos sob esterilização biológica exibiram os perfis gráficos mais limpos, simétricos e estáveis de todo o estudo, atuando como chave para isolar os mecanismos de transporte. No Gráfico 11 (Coluna 1), as curvas de avanço desdobram-se em um leque perfeitamente ordenado pelo critério estrutural: os compostos de cadeia curta migram livremente atingindo $C/C_0 \approx 1$, enquanto o retardo aumenta progressivamente com o ganho de massa molar e cauda fluorada, culminando na retenção quase total do PFDA e PFUnA na linha de base.

No Gráfico 12 (Coluna 4), o comportamento foi validado, evidenciando uma separação nítida em dois blocos operacionais: um grupo altamente móvel que acompanha o brometo e um segundo bloco retido em patamares restritos entre 0,1 e 0,3 de C/C_0 . O fato de nenhuma curva ter ultrapassado a razão unitária ($C/C_0 > 1$) e a ausência de picos transitentes confirmam que, na ausência de atividade bioquímica e flutuações redox microbianas, o retardo dos contaminantes é governado por processos estritamente físico-químicos de partição e sorção hidrofóbica em equilíbrio.

CONCLUSÃO

A investigação experimental em colunas de sedimentos saturados permitiu mapear com alta resolução gráfica os fatores que governam a mobilidade de micropoluentes orgânicos na zona de infiltração aluvial de Comps. A perfeita concordância das curvas do traçador conservativo brometo (Gráficos 1 a 4) assegurou a integridade hidráulica e a ausência de anomalias físicas nas colunas.

Os resultados analíticos consolidados nos gráficos de avanço revelaram que o transporte de compostos persistentes como os PFAS é ditado de forma soberana por sua arquitetura molecular. Conforme evidenciado de forma límpida nas colunas abióticas (Gráficos 11 e 12), existe um gradiente de risco ambiental inverso: PFAS de cadeia curta (PFBA, PFPeA) não sofrem retenção significativa pela matriz sólida e migram livremente na velocidade da água subterrânea, representando uma ameaça imediata de contaminação generalizada de aquíferos. Já os PFAS de cadeia longa (PFDA, PFUnA) ficam fortemente retidos no sedimento por sorção hidrofóbica.

O achado mais crítico deste estudo reside no comportamento dinâmico sob ambiente anóxico (Gráficos 9 e 10). Os picos transitentes de dessorção registrados indicam que a estabilidade dos contaminantes retidos no subsolo é altamente vulnerável a flutuações geoquímicas. Mudanças estacionais no potencial redox do aquífero — capazes

de induzir a dissolução microbiana de óxidos metálicos do sedimento — podem desencadear a liberação massiva e repentina de micropoluentes historicamente acumulados na matriz sólida. Portanto, modelos preditivos de segurança hídrica e análise de vulnerabilidade no campo de captação de Nîmes Métropole devem obrigatoriamente considerar o risco de remobilização induzida por transições redox no meio subsurface.

REFERÊNCIAS

BANZHAF, S.; HEBIG, K. Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants – a review. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 20, p. 3719-3737, 2016.

BRUSSEAU, M. L. Simulating PFAS transport influenced by rate-limited multi-process retention. **Water Research**, v. 168, 115179, 2020.

LI, Y. et al. Effects of solution chemistry on the transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) in saturated porous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 354, p. 14-20, 2018.

LYU, Y. et al. Column studies and modeling of sorption and transport behavior of PFAS in saturated sediments: Influence of geochemistry and flow conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 7, p. 4085-4094, 2022.

MCGARR, J. T. et al. Fate and Transport of PFAS at AFFF discharge sites: A Review. **Soil Systems**, v. 7, n. 2, p. 53, 2023.

UNIVERSITÉ DE NÎMES. CHROME Laboratory. **Soil Self-Purification Capacity for Organic Micropollutants: An Experimental Investigation**. Version 1.3. Nîmes, França: UNIMES, 2025. Rapport Ressource Comps Colab Unîmes-SEM-NM